

Paris 1970

ORSAY
Série A,
N° d'ordre
666

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Charles-Henri de NOVION

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE
DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES**

Soutenue le 25 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

**Mme BONNELLE
BERTAUT
COSTA**

Examineurs

ORSAY
Série A,
N° d'ordre
666

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Charles-Henri de NOVION

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE
DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES

Soutenue le 25 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

Mme BONNELLE
BERTAUT
COSTA

Examineurs

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Présentée par



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE
DES CATALANES ET PHÉNOLÉS BIPHÉNOLIQUES

Présentée par

Mme. J. J. J.

Docteur en Sciences

Le 15 Mars 1924

Orsay

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur FRIEDEL qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a accordé à mes travaux et pour ses fructueuses suggestions.

J'ai bénéficié d'une bourse de thèse du Commissariat à l'Energie Atomique : j'en remercie MM. SEBILLEAU et QUERE. Je remercie MM. LALLEMENT et MARIN de m'avoir permis d'achever mes expériences et ma rédaction dans les laboratoires de la Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. COSTA qui a constamment suivi de près ce travail, qui m'a guidé et encouragé avec bienveillance tout au long de cette thèse.

Je remercie Mme BONNELLE et M. BERTAUT de m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je ne puis oublier que sans la précieuse collaboration de M. et Mme LORENZELLI et de M. ANSELIN qui m'ont fourni un certain nombre d'échantillons, de mes camarades de l'ONERA - je citerai tout particulièrement MM. DUCASTELLE, DUEDAL, TOUPANCE - de MM. FRANCOIS et MICHIGAN, Techniciens au CEN/FAR, ce travail n'aurait pu être que partiellement réalisé.

Je remercie enfin tous mes camarades du CEN/FAR pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et pour l'agréable atmosphère de travail.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LE PROBLEME DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES.	4
1 - Le problème de la localisation des états 5f	4
2 - La largeur de bande 5f	7
a. Les bandes de liaison dans les carbures et nitrures d'actinides	
b. Estimation des éléments de matrice intervenant dans la délo-	
calisation des électrons 5f (cas de UC)	
c. Largeur de bande 5f et effets de découplage.	
3 - Le nombre d'occupation des états 5f	12
a. La stabilisation des états 5f quand on décrit la série des ac-	
tinides (atomes libres et composés métalliques)	
b. Détermination de la valence à l'aide du paramètre cristallin	
c. Energies de cohésion et températures de fusion	
d. Conclusion.	
4 - Susceptibilité magnétique des ions d'actinides	23
a. Paramagnétisme des ions libres d'actinides trivalents et tétra-	
valents	
b. Effet d'un champ cristallin cubique sur le paramagnétisme des	
ions trivalents et tétravalents d'actinides	
c. Ordre de grandeur du champ cristallin dans les composés d'ac-	
tinides	

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 28

1 - Préparation et analyse des composés 28

- a. Généralités
- b. Les métaux de départ
- c. Préparation des carbures et nitrures
- d. Préparation des carbonitrures d'uranium $U(C_{1-x}N_x)$
- e. Préparation des nitrures mixtes $(Th_{1-x}U_x)N$ et $(Y_{1-x}U_x)N$

2 - Mesures de résistivité électrique 33

- a. Principe
- b. Mesures à basse température
- c. Mesures à haute température
- d. Problèmes liés à nos échantillons

3 - Mesures de susceptibilité magnétique 36

4 - Mesures de chaleur spécifique 37

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION : CARBURES ET NITRURES DE THORIUM, URANIUM, NEPTUNIUM 39

1 - Généralités 39

- a. Expériences effectuées
- b. Analyse numérique de nos courbes de susceptibilité magnétique, chaleur spécifique, résistivité électrique.
- c. Le diamagnétisme dans nos composés : données et problèmes.

2 - Résultats de nos mesures et analyse de ces résultats 43

- a. Mononitride de thorium ThN
- b. Mononitride d'uranium UN
- c. Sesquicarbure d'uranium U_2C_3
- d. Monocarbure de neptunium $NpC_{0,95}$
- e. Mononitride de neptunium NpN

3 - Discussion des résultats expérimentaux 50

- a. Les carbures et nitrures de thorium
- b. Les carbures et nitrures d'uranium, neptunium, plutonium.

4 - Effet de la délocalisation des électrons 5f	54
a. Les conditions d'apparition du magnétisme de bande	
b. Application au cas de UC (non magnétique)	
c. Application au cas de composés magnétiques, en particulier UN.	
5 - Effet du champ cristallin	61
a. Généralités	
b. Etude numérique de UN	
c. Cas de UC	

CHAPITRE IV : ETUDE DES CARBONITRURES D'URANIUM $U(C_{1-x}N_x)$ 71

1 - Généralités	71
2 - Caractéristiques des échantillons	72
a. Composition des échantillons	
b. Paramètres cristallins	
c. Fluctuations de composition	
d. Porosité	
3 - Résultats expérimentaux et analyse de ces résultats	76
a. Susceptibilité magnétique	
b. Analyse numérique statistique de la susceptibilité magnétique	
c. Chaleur spécifique	
d. Résistivité électrique	
4 - Discussion des résultats expérimentaux	84
a. Le mécanisme de la disparition de l'antiferromagnétisme quand on passe de UN à UC	
b. Disparition de l'antiferromagnétisme et disparition des moments localisés à 0°K	
c. Effets de la délocalisation des électrons 5f : hypothèse d'un pic de densité d'états f au niveau de Fermi	
d. Effets de la délocalisation des électrons 5f : paramagnons	
e. Effets de la délocalisation des électrons 5f : cas des alliages pauvres en azote ($x < 0,50$)	
f. Effets de champ cristallin	
g. Effets des fluctuations de concentration	

CHAPITRE V : ETUDE DES NITRURES MIXTES ($U_x Th_{1-x}$)N et ($U_x Y_{1-x}$)N	92
1 - Généralités	92
2 - Nitrures mixtes d'uranium et de thorium	93
a. Caractéristiques des échantillons	
b. Mesures de susceptibilité magnétique	
3 - Nitrures mixtes d'uranium et d'yttrium	95
a. Caractéristiques des échantillons	
b. Mesures de chaleur spécifique sur YN et ($Y_{0,934} U_{0,066}$)N	
RESUME ET CONCLUSION.	98
ANNEXE I : DIAGRAMMES ET CRISTALLOGRAPHIE	105
ANNEXE II : CALCUL DU MOMENT MAGNETIQUE DES QUADRUPLETS Γ_8	108
ANNEXE III : PROPRIETES PHYSIQUES DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES	111
(Rappel bibliographique)	
ANNEXE IV : LE PROBLEME DE L'EXISTENCE D'UN ORDRE MAGNETIQUE DANS U_2C_3 ...	114
BIBLIOGRAPHIE	117

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES

INTRODUCTION

Les carbures et nitrures d'actinides (Th, U, Np, Pu) sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques communes :

- Résistivité électrique de type métallique
- Structure cristalline de type interstitiel : pour chaque actinide M, il existe un monocarbure MC et un mononitride MN dont la structure cristalline est CFC de type Na Cl et où les atomes de métalloïde occupent les interstices octaédriques du réseau métallique (fig. 1). Il existe aussi des carbures et nitrures supérieurs : M_2C_3 et MC_2 , Th_3N_4 , U_2N_{3+x} (fig. 1, 2, 3).

- Energie de cohésion très supérieure à celle des métaux correspondants (PuN fond à 2600°C, le plutonium métal à 640°C).

- Existence de moments magnétiques localisés sur les atomes de métal d'un grand nombre de ces composés.

Ces propriétés sont également rencontrées dans les carbures et nitrures interstitiels des métaux de transition et de terres rares qui ont fait l'objet ces dernières années de nombreuses études expérimentales et théoriques [1, 2, 3, 4], en particulier dans les laboratoires du CEN/FAR.

Il semble maintenant clairement prouvé que la liaison dans les carbures et nitrures de métaux de transition (colonnes 4 et 5 du tableau de Mendeleïeff)

fait intervenir surtout les états de valence d du métal et 2p du métalloïde, et que cette bande de liaison à 16 états est séparée en une partie liante et une partie antiliante par un minimum de densité d'états très marqué (où se situent TiC, YN, ...).

Les carbures et nitrures de terres rares présentent des états de valence supplémentaires de type 4f très localisés sur les atomes de métal, participant peu à la liaison et se comportant de manière "ionique" (nombre entier d'électrons 4f par atome de métal).

L'intérêt théorique des carbures et nitrures d'actinides tient surtout à ce que les états de valence f du métal sont nettement moins bien localisés que dans les terres rares ; on peut s'attendre à un comportement complexe ne pouvant être décrit correctement ni par un modèle d'électrons itinérants (bandes) ni par un modèle d'électrons localisés. C'est ce qui a conduit au choix de cette étude et ce que nos travaux (et les travaux de nombreux auteurs) confirment peu à peu.

De plus, les carbures et nitrures d'actinides sont envisagés comme combustibles nucléaires dans les réacteurs à neutrons rapides (en particulier à cause de leurs propriétés réfractaires) et la compréhension de leurs propriétés de transport (conductibilité thermique) peut avoir un grand intérêt pratique. Nous avons ainsi disposé de méthodes de préparation déjà confirmées et d'installations adaptées à ces méthodes de préparation.

Dans ce travail, nous avons préféré préciser et discuter dès l'abord (chapitre I) un certain nombre de points qui nous serviront de base pour la suite de notre exposé :

- le problème de la localisation des états 5 f
- la largeur de bande 5 f
- le nombre d'occupation des états 5 f
- la valeur des moments magnétiques associés aux configurations entières d'états 5 f dans les ions d'actinides à l'état libre et en présence de champ cristallin cubique.

Nos méthodes expérimentales (préparation des échantillons et mesures) sont exposées dans le chapitre II .

Nous avons cherché essentiellement à mesurer la résistivité électrique, la susceptibilité magnétique (entre 4 et 900°K) et la chaleur spécifique (entre 1,3 et 10°K) de carbures et nitrures purs (chapitre III), de la solution solide $U(C_{1-x} N_x)$ (chapitre IV) ; nous avons ébauché l'étude de nitrures mixtes $(U_x Th_{1-x})N$ et $(U_x Y_{1-x})N$ (chapitre V). Nous avons discuté séparément chacune de ces séries d'expériences ; cela a pour inconvénient certaines répétitions inévitables, mais nous avons rencontré des problèmes de fluctuations de concentration qui n'interviennent pas dans les carbures et nitrures purs, et qui compliquent beaucoup l'interprétation des solutions solides.

Les problèmes de diagrammes et de cristallographie sont exposés annexe I ; une discussion bibliographique assez générale est donnée annexe III.

CHAPITRE I

LE PROBLEME DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES

1 - LE PROBLEME DE LA LOCALISATION DES ETATS 5 f

Les configurations fondamentales des atomes libres de carbone, d'azote et d'actinides sont données dans le tableau I. Les couches pleines des atomes d'actinides correspondent à la structure électronique (Rn) du gaz rare Radon.

Z	Elément	n	Configuration
6	C	4	(1s ²) 2 s ² 2 p ²
7	N	5	(1s ²) 2 s ² 2 p ³
90	Th	4	(Rn) 6 d ² 7 s ²
92	U	6	(Rn) 6 d ¹ 7 s ² 5 f ³
93	Np	7	(Rn) 6 d ¹ 7 s ² 5 f ⁴
94	Pu	8	(Rn) 7 s ² 5 f ⁶

TABLEAU I : Configuration fondamentale de quelques
atomes libres

(Z est le nombre atomique, n le nombre d'électrons
des couches incomplètes)

Dans les carbures et nitrures d'actinides, la liaison sera donc essentiellement assurée par les électrons issus des couches incomplètes 5f, 6d, 7s des atomes de métal, 2s et 2p des atomes de métalloïde. Certains calculs effectués sur l'uranium métallique $\overline{\angle 5 \overline{}}$ confirment d'ailleurs que les couches 6p et 6s de rayon voisin de celui de la couche 5f, restent pleines, tout en étant fortement déformées par rapport à ce qu'elles sont dans l'atome libre.

Les états de valence 5f, 6d, 7s des premiers atomes d'actinides sont d'énergies voisines, ce qui explique que dans leurs composés ioniques l'uranium, le neptunium, le plutonium se trouvent sous plusieurs degrés d'oxydation possibles : $x = 3, 4, 5, 6$. Il semble maintenant admis que la configuration électronique fondamentale de l'ion M^{+x} correspondant est $(Rn) 5f^{N'}$ avec $N' = n - x$; en effet, on voit sur la figure 5 que les orbitales 5f sont beaucoup mieux localisées autour d'un site atomique que les orbitales 6d, 7s, 2p. Comme les carbures et nitrures d'actinides ne sont pas des composés ioniques, on peut poser à priori pour les états 5f le problème de la validité de 2 modèles :

- le modèle utilisé pour les métaux $\overline{\angle 6 \overline{}}$, carbures $\overline{\angle 3 \overline{}}$, et nitrures $\overline{\angle 4 \overline{}}$ de terres rares normales : les électrons f restant liés aux atomes de métal, ne participent pratiquement pas à la liaison, et sont responsables de moments magnétiques localisés. Sauf dans les cas particuliers des composés de cérium, d'euprimum, d'ytterbium, les susceptibilités magnétiques sont celles d'ions M^{+3} . Les états de valence d-s-p s'élargissent en bandes ; l'interaction entre les moments magnétiques localisés se fait essentiellement par polarisation des bandes de conduction.
- un modèle où les électrons 5f participent également à la liaison sous forme de bandes 5f plus ou moins hybridées aux états d-s-p comme c'est probablement le cas dans les métaux purs uranium, neptunium, plutonium $\overline{\angle 7 \overline{}}$ pour lesquels on observe :

une grande complexité de la structure cristalline

de faibles températures de fusion (tableau V)

des susceptibilités magnétiques pratiquement indépendantes de la température (tableau V)

de fortes chaleurs spécifiques électroniques.

En fait, les états 5f des carbures et nitrures d'actinides ne semblent obéir à aucune de ces deux descriptions.

D'une part, comme dans le second modèle :

- les très fortes chaleurs spécifiques électroniques $\overline{\angle 8}$,
- les valeurs des paramètres cristallins d'où l'on tire des nombres fractionnaires d'électrons 5f par site métallique (§ I-3-b)

ne peuvent s'expliquer que par l'existence de bandes très étroites de caractère 5f chevauchant le niveau de Fermi (transitions électroniques 5f $\rightarrow$ 5f d'un atome de métal à un autre) ou de niveaux liés virtuels 5f (transitions 5f $\rightarrow$ bande de conduction 6d-7s-2p).

D'autre part, comme dans le premier modèle :

- l'accroissement des distances métal-métal par rapport au métal pur correspondant qui a pour effet de réduire les interactions f-f,
- la structure cristalline des monocarbures et mononitrures qui est celle des carbures et nitrures des premiers métaux de transition,
- les températures de fusion qui sont élevées comme pour ces composés et qui varient peu lorsque l'on décrit la série des nitrures (indiquant que le nombre d'électrons de liaison varie peu, voir § I-3-c),
- le paramagnétisme de Curie-Weiss et l'ordre magnétique à 0° K (sauf pour UC et Pu₂C₃) qui ne sont jamais observés sur les métaux, carbures et nitrures de la 3ème série de transition et dont l'origine ne peut être due qu'aux états 5f et non à des états d (ceci est confirmé dans le cas de UN par la dépendance angulaire du facteur de structure magnétique $\overline{\angle 9}$)

semblent indiquer que la liaison est essentiellement analogue à celle des carbures et nitrures des premiers métaux de transition et fait peu intervenir les états 5f.

Nous parlerons donc de manière un peu vague d' "états 5f résonnants au niveau de Fermi" .

2 - LA LARGEUR DE BANDE 5 f .

a. Les bandes de liaison dans les carbures et nitrures d'actinides.

Nous avons reporté figure 5 les dépendances orbitales, figure 6 les dépendances radiales (calculées suivant la méthode de Hartree-Fock-Slater $\angle 10 \overline{}$) des fonctions d'onde atomiques 7s, 6d, 5f de l'uranium, 2p du carbone, par rapport aux dimensions de la maille cristallographique de UC.

- Les figures 5 et 6 montrent que la symétrie NaCl favorise l'hybridation des états 6d χ issus du métal avec les états 2p du métalloïde d'une part, et le recouvrement des états 6d ξ portés par deux voisins métalliques d'autre part, les densités électroniques étant maximum aux limites des sphères uranium et carbone. L'existence d'une grande bande de liaison à fort caractère covalent d $\xi - d\xi$ et $d\gamma - 2p$ a été confirmée par les calculs de Ern $\angle 1 \overline{}$ sur Ti C et Ti N . Cette bande est séparée par un large minimum de densité d'états en une partie liante (6 états) de basse énergie et **une partie antiliante** (10 états) d'énergie plus élevée. Le minimum de densité d'états a été observé expérimentalement $\angle 2 \overline{}$. L'interaction 3d-2p (métal-métalloïde) décroît de TiC à TiN : dans le nitrure, les états 2p du métalloïde sont mieux localisés et le caractère ionique plus marqué. Le nombre d'électrons 6d + 2p étant voisin de 6 dans UC et UN (§ I-3-b), c'est bien la partie liante de cette bande qui sera remplie et assurera la forte cohésion de ces composés.

- Les états 2s du métalloïde sont assez bien localisés et forment probablement une bande pleine comme dans Ti C et Ti N $\angle 1 \overline{}$.

- La figure 6 montre que le maximum de la densité électronique 7s est en dehors de la sphère uranium et est donc soumis au potentiel répulsif des couches électroniques intérieures des atomes voisins. Cette couche est destabilisée ; il y aura peu d'électrons

de conduction d'origine métallique $7s$, ce que confirment les calculs dans le cas du métal uranium $\overline{\angle 5 \angle}$. De même, Ern trouve que les états $4s$ du métal sont destabilisés et presque vides dans $Ti C$ et $Ti N \overline{\angle 1 \angle}$.

- Les électrons $5f$ sont nettement localisés dans les sphères uranium, mais les éléments de matrice associés à la délocalisation de ces électrons dans le composé ne sont pas négligeables (§ I-2-b). Nous avons vu (§ I-1) que cette délocalisation est prouvée expérimentalement (par les mesures de chaleur spécifique électronique en particulier).

Le problème de la localisation des électrons $5f$ est lié essentiellement à la comparaison entre la largeur de bande $5f$ et le potentiel effectif dû aux corrélations entre électrons $5f$ situés sur le même site uranium. Le problème du découplage de la bande $5f$ par les effets de champ cristallin, couplage spin-orbite, échange, corrélations, est posé. Sur la figure 7, nous proposons deux schémas grossiers de structure de bande pour UC : bande $5f$ non découplée ou découplée par le champ cristallin et le couplage spin-orbite. On peut aussi envisager un découplage par les corrélations coulombiennes en 14 sous-bandes (cf § III - 4 - b).

b. Estimation des éléments de matrice intervenant dans la délocalisation des électrons $5f$ (cas de UC)

La structure de bande de UC (si l'on ne tient pas compte des électrons d'origine $7s$ qui sont probablement en faible nombre) peut être donnée grossièrement par un calcul de liaisons fortes. Dans un calcul de ce type interviennent directement les éléments de matrice entre fonctions d'onde et potentiels atomiques. Les plus importants de ces éléments de matrice seront les intégrales à deux centres i et j .

Nous avons calculé certaines des intégrales de recouvrement et certains des éléments de matrice à partir des fonctions d'onde d'atomes neutres et des potentiels atomiques électriquement neutres qui leur correspondent, tirés des calculs de Herman et Skillman $\overline{\angle 10 \angle}$. Ces intégrales sont limitées aux sphères atomiques

dont les rayons ont été choisis égaux à $0,77 \text{ \AA}$ dans le cas du carbone, à $1,71 \text{ \AA}$ dans le cas de l'uranium. Les potentiels neutres de l'uranium et du carbone sont définis à une constante additive près, de façon à ce qu'ils s'annulent aux limites de la sphère correspondante.

Les résultats sont donnés sur le tableau II.

On s'est limité aux fonctions d'ondes atomiques 5f, 6d (de l'uranium), 2p (du carbone). Nous avons pris pour axe polaire Oz la droite joignant l'atome i à l'atome j (les deux centres de l'intégrale). Dans ces conditions, parmi les éléments de matrice concernant deux couches données, les éléments de matrice maximum seront ceux pour lesquels les deux nombres quantiques magnétiques m sont nuls (les orbitales pointent alors l'une vers l'autre suivant l'axe z). Nous nous sommes souvent limités à de tels éléments de matrice. Pour $m = 0$, les dépendances angulaires des fonctions d'onde sont :

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{pour } 2 \text{ p}$$

$$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{pour } 6 \text{ d}$$

$$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad \text{pour } 5 \text{ f}$$

		Elément de ma- trice	Valeur
Intégrales de recouvrement	Intégrales de recouvrement 5 f	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} 5f_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,66 %
		$\langle 5f_{(i)}^{m=2} 5f_{(j)}^{m=2} \rangle$	0,08 %
	Hybridation 5f - 6d et 5f - 2 p	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} 2p_{(j)}^{m=0} \rangle$	3,56 %
		$\langle 5f_{(i)}^{m=0} 6d_{(j)}^{m=0} \rangle$	2,27 %
	Intégrales de recouvrement 6 d	$\langle 6d_{(i)}^{m=0} 6d_{(j)}^{m=0} \rangle$	6,6 % (13,6% dans tout l'espace)
Eléments de matrice	Bande 5 f	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VU(i) 5f_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,047 eV
	Hybridation 5f - 6d	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VU(i) 6d_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,38 eV
		$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VU(j) 6d_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,80 eV
	Hybridation 5f - 2p	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VC(j) 2p_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,875 eV
		$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VU(i) 2p_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,63 eV
	Bande 6d	$\langle 6d_{(i)}^{m=0} VU(i) 6d_{(j)}^{m=0} \rangle$	0,69 eV
	Champ cristallin du carbone	$\langle 5f_{(i)}^{m=0} VC(j) 5f_{(i)}^{m=0} \rangle$	0,06 eV

TABEAU II : Intégrales de recouvrement et éléments de matrice dans UC

$\left\{ \begin{array}{l} VU(i) \text{ potentiel de l'atome d'uranium neutre centré en } i \\ VC(i) \text{ potentiel de l'atome de carbone neutre centré en } i \end{array} \right.$

c. Largeur de bande 5 f et effets de découplage

- Les largeurs de bande 5 f ou 6 d calculées dans l'approximation des liaisons fortes sont des combinaisons linéaires d'éléments de matrice, respectivement du type $\langle 5 f^m(i) | V(k) | 5 f^{m'}(j) \rangle$ ou $\langle 6 d^m(i) | V(k) | 6 d^{m'}(j) \rangle$ et sont de l'ordre de 10 fois l'élément de matrice le plus important ($m = m' = 0$, $V(k) = VU(i)$) d'après les calculs de Costa pour les carbures et nitrures de structure NaCl $\overline{2}$. A partir des valeurs du tableau II, on trouve donc des largeurs de bande d'environ 0,5 eV pour la bande 5 f et 7 eV pour la bande 6d dans UC.

Ces valeurs sont en accord avec celles données par les rares calculs de bande effectués sur l'uranium $\gamma \overline{5, 11}$, le plutonium δ et PuC stoechiométrique $\overline{12}$: largeurs de bande de 0,6 à 1,1 eV pour la bande 5 f, 5 à 6 eV pour la bande 6d, 13 eV pour la bande 7s pratiquement inoccupée.

(Il s'agit là de simples calculs de liaisons fortes ou de Hartree-Wigner-Seitz, négligeant tous les effets d'hybridation, d'électronégativité, de couplage spin-orbite, de magnétisme).

- L'hybridation des états 5f avec les états 6d et 2p situés sur les premiers voisins donne lieu à des éléments de matrice importants, de l'ordre de 0,5 à 1eV, c'est-à-dire de la largeur de bande 5f. Les effets de "bande 5f" (transitions 5f $\rightarrow$ 5f d'un atome de métal à un autre) ou de "niveaux liés virtuels 5f" (transitions 5f $\rightarrow$ bande de conduction) sont donc du même ordre de grandeur et l'on ne peut négliger l'un devant l'autre. La situation est donc plus complexe que dans les métaux de transition (bande d) ou les terres rares (niveaux liés virtuels 4f).

- Ces résultats peuvent être nettement modifiés si on tient compte des effets relativistes (importants pour les métaux lourds) et en particulier du couplage spin-orbite ; dans les premiers métaux actinides, le couplage spin-orbite a été estimé $\overline{13}$ à 0,4 eV pour les états 6d, et à 0,7 eV pour les états 5 f. La bande 5 f peut donc être élargie ou découplée par le couplage spin-orbite.

- Les effets de champ cristallin calculés dans notre modèle sont de

l'ordre de $1/20$ d'eV sur les niveaux 5 f. Une légère ionisation augmentera sans doute ces effets que nos mesures physiques suggèrent être de l'ordre de quelques dixièmes d'électrons-volts (voir § I-4-c), et donc capables aussi de découpler la bande 5 f.

- Une certaine ionisation des sphères carbone et uranium a pour effet de modifier les potentiels effectifs et les dépendances radiales des fonctions d'onde, donc les valeurs des éléments de matrice et des largeurs de bandes calculés ci-dessus. En fait, le degré d'ionisation n'est pas connu, mais doit être assez faible dans UC d'après les valeurs du paramètre cristallin (§ I-3-b).

- En conclusion, la largeur de bande 5f calculée, très supérieure à celle estimée pour le gadolinium ($0,05 \text{ eV } \sqrt{14}$) est comparable au potentiel effectif associé aux corrélations intraatomiques f ($\sim 1 \text{ eV } \sqrt{15}$) : on comprend que le nombre d'électrons de valence f ne soit pas entier dans les carbures et nitrures d'actinides alors qu'il l'est dans la plupart des terres rares.

3 - LE NOMBRE D'OCCUPATION DES ETATS 5 f .

a. La stabilisation des états 5 f quand on décrit la série des actinides (atomes libres et composés métalliques)

Au début de la série des actinides, les états 5f ont une énergie légèrement supérieure à celle des autres couches incomplètes : les 4 électrons de valence du thorium sont essentiellement de caractère 6d - 7s. Mais la fonction d'onde radiale 5f n'a qu'un seul noeud et donc un rayon moyen r_0 ($0,5 \text{ Å}$) beaucoup plus faible que ceux des couches 6d (3 noeuds, $r_0 \sim 1,2 \text{ Å}$) et 7s (6 noeuds, $r_0 \sim 2,0 \text{ Å}$) (voir figure 6). Quand on décrit la série des actinides, et à mesure du remplissage de leurs états de valence, les états 5 f verront un potentiel atomique plus fort et qui croîtra beaucoup plus vite que celui vu par les électrons 6d - 7s (effet d'écran des électrons de valence). Tout ceci se traduit, quand on augmente Z, par :

- A partir de l'uranium, un remplissage préférentiel des états 5f par rapport aux états 6 d et 7 s, qui se fait même au détriment de ces derniers, le thorium étant toujours tétravalent, le curium trivalent .
- Un abaissement d'énergie des niveaux 5f qui traversent le niveau de Fermi et donc une diminution des mélanges f-d et f-s.
- Une diminution du rayon de la couche 5f, plus rapide que la diminution des distances métal-métal (conditionnées par la taille des couches s-d), donc une diminution des effets de bande et une meilleure localisation des états 5f.
- Donc, en résumé une diminution de la largeur ΔE_{5f} de la bande 5f d'une part, et une augmentation des énergies de corrélation intraatomiques U_{eff} entre électrons 5f d'autre part. Ce dernier point est prouvé par les calculs d'intégrales de Slater F_{2k} [15, 16]. Tous ces effets sont également favorisés par l'augmentation de l'électro-négativité du composé (passage du métal au carbure, puis au nitrure).

Cette localisation et cette stabilisation des états 5f se traduisent à un certain moment par l'apparition de moments magnétiques localisés (condition de Stoner généralisée, cf § III-4-a) , puis par un comportement "ionique" des électrons 5f (quand les énergies de corrélation interatomiques l'emportent sur l'énergie cinétique liée à la largeur de bande : $U_{eff} \gtrsim \Delta E_{5f}$).

Le comportement du métal curium est à cet égard significatif puisque :

- . son moment magnétique est celui de la configuration $5f^7$ [18] alors que les actinides, du thorium à l'américium, ont un paramagnétisme indépendant de la température (voir tableau V).
- . sa structure cristalline et sa température de fusion sont très voisines de celles de son homologue terre rare, le gadolinium (tableau V) [18].

Nous appellerons valence V du métal dans ses composés métalliques le nombre d'électrons s et d participant aux liaisons. Si F est le nombre d'occupation des états $5f$ et n le nombre d'électrons des couches incomplètes, on a $Z-86 = V + F = n$. Les valences V du curium et de l'actinium peuvent être prises égales à 3, leurs propriétés physiques étant très voisines de celles respectivement du gadolinium et du lanthane. Mais du thorium à l'américium, V a une valeur supérieure à 3, et cela se traduit par des effets très violents sur les valeurs des paramètres cristallins et de la température de fusion en particulier.

L'analyse de ces effets va justement nous permettre d'estimer les valeurs de V et F dans les métaux, carbures et nitrures d'actinides.

b. Détermination de la valence à l'aide du paramètre cristallin

- Généralités

On sait (voir figure 8 et tableau III) que les paramètres cristallins des composés ioniques d'actinides et des métaux et nitrures de terres rares décroissent lentement et régulièrement quand on fait croître le nombre atomique Z . En effet, quand Z augmente d'une unité, il en est de même du nombre d'électrons f , et l'électron f supplémentaire écran presque totalement l'augmentation du potentiel atomique vu par les électrons de liaison ($s+d$) ou les autres ions. Le potentiel effectif augmente très lentement au cours de la série, d'où une lente décroissance du paramètre cristallin (contraction des lanthanides).

On voit au contraire sur le tableau III et la figure 8 que les paramètres cristallins des composés métalliques d'actinides varient brutalement avec Z et sont minimum au voisinage de l'uranium. Ceci peut être lié à un remplissage plus compliqué des états $5f$ quand on décrit la série. En effet, la rapide décroissance du paramètre quand on passe des composés de thorium à ceux d'uranium, ressemble plutôt à ce qui est observé en début de série de transition lors du remplissage de la bande de liaison d (qui voit un potentiel croissant rapidement avec Z).

- Application aux métaux purs d'actinides

Zachariasen [19] a remarqué que dans les 2^e et 3^e séries de transition, les variations des rayons CFC ¹⁾ en fonction du nombre d'électrons de valence sont voisins à un facteur de proportionnalité près, et supposé d'autre part qu'à nombre d'électrons de valence (s+d) constant, le rayon métallique CFC des actinides varie proportionnellement à celui des terres rares correspondantes. Cela lui a permis de tracer un diagramme : R_{CFC} des métaux d'actinides en fonction du numéro atomique Z et du nombre d'électrons f, et à l'aide des paramètres cristallins expérimentaux d'en déduire empiriquement le nombre d'électrons f pour chacun des métaux actinides. Les valeurs trouvées par Zachariasen [19] sont erronées : en particulier, il assigne une configuration $5f^6$ au curium métallique et utilise une valeur de R_{CFC} fausse pour l'actinium.

Mac Whan [20] a repris la méthode d'approche de Zachariasen et nous avons ajusté son diagramme aux derniers résultats connus en prenant pour points fixes l'actinium et le curium qui sont trivalents (voir I-3-a).

Les valeurs de F et de V obtenues à partir de notre abaque (figure 9) sont données pour les différents métaux d'actinides sur le tableau IV.

Ces chiffres ne sont qu'approximatifs car, du thorium au plutonium, les états 5f sont hybridés aux états 6d-7s et participent certainement à la liaison : ces deux facteurs peuvent modifier les dépendances radiales des fonctions d'onde et les effets d'écran.

Le comportement des actinides, du thorium au plutonium est intermédiaire entre celui des métaux de transition et celui des terres rares. En particulier,

¹⁾ Demi distance entre premiers voisins dans la phase métallique CFC ; si cette phase n'est pas stable, le rayon CFC (voisin du rayon de Goldschmidt pour un nombre de coordination de 12) est calculé à partir d'une structure CFC hypothétique de même densité que la structure rencontrée expérimentalement.

il y a certainement un caractère 5f dans les états de valence du métal thorium, qui ne peut être considéré comme un vrai métal de transition, homologue du titane, du zirconium et du hafnium (comme le montrent les valeurs des susceptibilités magnétiques et des températures de fusion $\overline{20}$). Malgré tout, la valeur numérique $F = 0,8$ trouvée pour le thorium, relativement forte, est peut-être discutable.

- Application aux monocarbures et mononitrures d'actinides

On sait que la structure cristalline des monocarbures et mononitrures de métaux de transition peut être représentée par un empilement de sphères denses $\overline{21}$ (figure 1) en prenant pour rayon de l'atome de métalloïde son rayon observé dans les composés covalents ($0,77 \text{ \AA}$ pour le carbone, $0,70 \text{ \AA}$ pour l'azote) et pour rayon de l'atome de métal le rayon métallique R_{CFC} défini au § I-3-b : typiquement, le paramètre ainsi calculé pour NbC est $4,49 \text{ \AA}$ alors que le paramètre mesuré vaut $4,46 \text{ \AA}$.

On constate (tableau III) que l'accord n'est plus bon du tout pour les monocarbures et mononitrures d'actinides : pour ces composés on a : $a \text{ mesuré} > a \text{ calculé}$.

Elément	n	v	F	a mesuré MC	a mesuré MN	R _{C.F.C.} Métal (mesuré)	a _{C.F.C.} Métal (mesuré)	a calculé MC	a calculé MN	a mesuré MO ₂	a et c mesurés MF ₃
89 Ac	3	3	0	?	?	1,88	5,311			—	a = 4,27 c = 7,53
90 Th	4	4	0	5,346	5,160	1,80	5,08	5,14	5,08	5,586	—
91 Pa	5	4,5	1,0	?	?	1,63	4,61			5,505	—
92 U	6	3,4,5,6	3,2,1,0	4,960	4,890	1,56 (U _α)	4,41	4,66	4,52	5,469	a = 4,146 c = 7,348
93 Np	7	3,4,5,6	4,3,2,1	5,010	4,898	1,55 (Np _α)	4,38	4,64	4,50	5,434	a = 4,108 c = 7,273
94 Pu	8	3,4,5,6	5,4,3,2	4,985	4,905	1,59 (Pu _α)	4,50	4,72	4,58	5,396	a = 4,087 c = 7,240
95 Am	9	3,4	6,5	?	5,00	1,73	4,89		4,89	5,393	a = 4,067 c = 7,225
96 Cm	10	3,(4)	7,(6)	?	?	1,74	4,92			5,372	?

TABLEAU III

Valeurs de n , V , F rencontrées dans les composés ioniques d'actinides .

Paramètres cristallins (en Å) mesurés des carbures MC (extrapolés à la stoechiométrie), nitrures MN, oxydes cubiques MO₂, fluorures hexagonaux MF₃ .

Rayons R_{C.F.C.} des métaux actinides (a_{C.F.C.} = 2√2 R_{C.F.C.}) tirés des paramètres cristallins mesurés.

Paramètres cristallins calculés pour les carbures et nitrures dans le modèle de sphères dures à partir des valeurs ci-dessus de R_{C.F.C.}

Deux facteurs peuvent intervenir pour expliquer la différence entre a mesuré et a calculé :

- L'atome d'actinide peut contenir un plus grand nombre d'électrons f dans le carbure et le nitrure que dans le métal correspondant (effet d'écran sur le potentiel atomique). Cet effet peut être estimé à l'aide de l'abaque de la figure 9 et du modèle de sphères dures.

- A nombre d'électrons f constant, une ionisation croissante du composé augmente le paramètre cristallin (ce qui est essentiellement dû à l'accroissement de taille de l'anion).

Ce dernier effet peut être estimé et comparé au premier dans le cas de AmN , presque sûrement trivalent. On a dans ce cas (voir figure 9 et tableau III) :

$$\left[\begin{array}{l} a \text{ mesuré} = 5,00 \text{ \AA} \\ a \text{ calculé} \left\{ \begin{array}{l} \text{modèles métallo-covalents} \left\{ \begin{array}{l} (\text{Am dans une configuration } 5f^5): \\ 4,92 \text{ \AA} \\ (\text{Am avec son rayon métallique} \\ \text{expérimental}) : 4,89 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ \text{modèle ionique } (\text{Am}^{3+} - \text{N}^{3-}) : 5,56 \text{ \AA} \angle 22 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

On voit que le premier effet est certainement prédominant, le second pouvant expliquer une dilatation du paramètre cristallin d'environ $0,1 \text{ \AA}$.

L'ionisation est sans doute inférieure dans les monocarbures et mononitrides d'uranium, neptunium et plutonium, à ce qu'elle est dans AmN : elle doit en effet décroître quand on passe de l'américium (électronégativité $E = 1,3$ dans l'échelle de Pauling) à l'uranium ($E = 1,7 \angle 23$), et du nitrure au carbure ; pour ces composés, le nombre d'électrons $5f$ est probablement compris entre deux limites obtenues en supposant que l'effet d'ionisation est ou bien nul, ou bien égal à ce qu'il est dans AmN . Pour les composés de thorium ($E \sim 1,1$), l'ionisation est plus importante. Les similitudes des températures de fusion dans les deux séries de car-

bonitrures $\text{Th}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ et $\text{U}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ permettent d'estimer qu'il y a deux électrons f de moins dans les composés de thorium que dans les composés correspondants d'uranium (voir § I-3-c). L'effet de l'ionisation sur les valeurs des paramètres de Th C et Th N peut alors être évaluée à une dilatation d'environ $0,3 \text{ \AA}$ (au lieu de $0,1 \text{ \AA}$ dans AmN) par rapport à ce que donne le modèle métallo-covalent.

Les valeurs de F et V estimées sont données tableau IV. Ces valeurs sont approximatives, mais il semble clair que :

- La valence des carbures et nitrures d'uranium, neptunium, plutonium est comprise entre 3 et 4 et que le nombre des électrons f est fractionnaire.
- La stabilisation des niveaux f en états localisés se produit essentiellement entre le plutonium et l'américium.
- Le nombre d'électrons f dans les carbures et les nitrures est voisin, mais très supérieur à ce qu'il est dans les métaux.

Nos valences évaluées sont plus faibles que celles trouvées par d'autres auteurs [24, 25] : cela tient à ce qu'ils utilisent le diagramme de Zachariasen et n'essaient pas de tenir compte des effets ioniques.

- Cas des autres composés d'actinides

Dans les sesquicarbures M_2C_3 la comparaison des distances interatomiques avec celles des monocarbures (annexe I) semble indiquer que la valence est également comprise entre 3 et 4.

Dans le cas des nitrures supérieurs, les distances métal-métal sont nettement supérieures à ce qu'elles sont dans les mononitrures (annexe I). La liaison est beaucoup plus ionique : Th_3N_4 , qui correspond à la formule ionique $3 \text{Th}^{4+} - 4 \text{N}^{3-}$, est le seul nitrure d'actinide dont la résistivité électrique ne soit pas de type métallique [31].

Z	89	90	91	92	93	94	95	96
Elément	Ac (n=3)	Th (n=4)	Pa (n=5)	U (n=6)	Np (n=7)	Pu (n=8)	Am (n=9)	Cm (n=10)
F métal	0	0,8	1	1,7	2,8	4,2 (Pu α)	5,9	7
V métal	3	3,2	4	4,3	4,2	3,8	3,1	3
F _{MC}		0,4 à 0,55		2,4 à 2,55	3,6 à 3,75	4,6 à 4,75		
V _{MC}		3,6 à 3,45		3,6 à 3,45	3,40 à 3,25	3,40 à 3,25		
F _{MN}		0,5 à 0,65		2,5 à 2,65	3,65 à 3,80	4,75 à 4,90	6,0	
V _{MN}		3,5 à 3,35		3,5 à 3,35	3,35 à 3,20	3,25 à 3,10	3,0	

TABLEAU IV

Valeurs approchées du nombre d'électrons f et de la valence V dans les
monocarbures et mononitrides d'actinides

Elément		Ac	Th	Pa [18]	U	Np	Pu	Am [20]	Cm [18]
Temp. de fusion (°C)	Métal	1050	1750	1560	1132	639	640	995	1340
	Lanthanide cor- respondant	920	797	935	1024		1072	826	1312
	M C [122]		2500		2500		1650*		
	MC ₂ [122]		2600		2500		2000		
	MN**		2820		2850		2600		
10 ⁶ x/ at.g.	Métal Ac- tinide		130	268	395	530	600	880	Cm ³⁺

* PuC se décompose à 1650°C en Pu liquide + Pu₂C₃ [26]

** Mononitrides : Températures de fusion congruentes sous pression d'azote
[27 à 30]

TABLEAU V : Températures de fusion des métaux, carbures,
nitrides d'actinides. Susceptibilité magnétique
des métaux d'actinides.

c. Energies de cohésion et températures de fusion

Les températures de fusion des métaux, carbures et nitrures d'actinides sont données dans le tableau V (U_2C_3 se décompose en $UC_2 + UC$ à $1700^\circ C$).

- Cas des métaux

L'actinium et le curium fondent à des températures très voisines de celles des terres rares correspondantes (La et Gd) ; cela confirme l'analogie des structures électroniques ($V = 3$). L'augmentation des températures de fusion quand on passe de l'actinium au thorium est certainement liée à l'augmentation du nombre d'électrons d dans une bande liante. Ces températures sont malgré tout inférieures à celles des métaux de transition correspondants (Hf : $1977^\circ C$, Ta : $2996^\circ C$).

Les valeurs très faibles des températures de fusion de U, Np, Pu, Am sont probablement dues à l'existence d'un caractère f prononcé de la liaison : bandes hybrides s-d-f donnant des structures cristallines complexes, dissymétriques ($U\alpha$, $Np\alpha$, $Pu\alpha$) et peu stables par rapport à l'état liquide $\overline{\angle 7 \angle}$.

- Cas des carbures et nitrures

On n'observe pas de minimum analogue de la température de fusion pour les carbures (sauf cas particulier de PuC) et nitrures d'actinides : dans ces composés (surtout les nitrures), les électrons 5f participent peu à la liaison. La température de fusion des mononitrures varie peu au cours de la série : elle reste voisine de celle des nitrures tétravalents ($Ti N : T_F = 2930^\circ C$, $Zr N : T_F = 2980^\circ C$) et de celle des nitrures trivalents ($Sc N : T_F = 2650^\circ C$, $Y N : T_F = 2670^\circ C$) et très éloignée de celle des nitrures de valence supérieure (VN et $NbN : 2050^\circ C$ pour $V = 5$).

De même les énergies libres de formation de UN et $Pu N \overline{\angle 32 \angle}$ sont intermédiaires entre celles de ScN , YN , LaN et celles de $Ti N$, ZrN , HfN (citées par $\overline{\angle 4 \angle}$).

Toutes ces données confirment que, surtout dans les nitrures d'actinides, les électrons 5 f participent peu à la liaison; la valence du métal est comprise entre 3 et 4, diminuant légèrement quand on passe de l'uranium au plutonium.

- Cas des carbonitrides $M(C_{1-x}N_x)$

Des mesures de vitesse du son sur les carbonitrides $U(C_{1-x}N_x)$ et $(U_{0,82}Pu_{0,18})(C_{1-x}N_x)$ ont montré que le module d'Young et la température de Debye sont maximum aux alentours de $x = 0,80 \overline{33, 34}^1$. Ceci correspond apparemment à un maximum de cohésion et de température de fusion (loi de Lindemann) ce qui a été vérifié expérimentalement pour les carbonitrides d'uranium : Benz trouve une température de solidus maximum pour $x = 0,75$ ($T_F = 2910 \pm 35^\circ C$) $\overline{35}$. En supposant (tableau IV) que le nombre d'électrons 5f reste égal à 2,5 dans la série $U(C_{1-x}N_x)$, on trouve que la composition $x = 0,75$ correspond à un nombre d'électrons de liaison égal à 6,25 : ce maximum d'énergie de cohésion doit correspondre au remplissage des 6 états liants de la grande bande de liaison $\delta d-2p$ (voir § I-2-a), les 0,25 électrons restant pouvant provenir des états 7s du métal que nous avons vu être peu peuplés. Ceci est en accord avec les valeurs de la valence tirées des mesures de paramètre cristallin.

Benz $\overline{35}$ a trouvé également un maximum de température de fusion dans les carbonitrides de thorium, $Th(C_{1-x}N_x)$, pour $x = 0,65$. La similitude des températures de fusion des carbonitrides de thorium et d'uranium, quelque soit x , semble plaider en faveur de l'existence de deux électrons localisés 5f dans $U C$ et $U N$; des états f (environ 0,5 électrons par atome de métal) participeraient alors à la construction des bandes de liaison.

d. Conclusion

Les mesures de paramètre cristallin, températures de fusion, énergie libre de formation conduisent à des estimations convergentes de la valence et du nombre d'électrons 5f dans les carbures et nitrures d'actinides.

1) Il en est de même de la temp. de Debye tirée du terme αT^3 de chaleur spécifique à basse température des $U(C_{1-x}N_x)$ (Tableau XIII, Ch. IV) ; mais en fait, les valeurs numériques de α sont modifiées par les effets magnétiques pour $x > 0,85$.

Ce nombre, bien que fractionnaire, ne paraît guère varier en fonction de la température, contrairement à ce qui se passe dans le nitrure de cérium $\text{Ce N } \overline{\angle 36 \angle}$, car les états f sont beaucoup plus larges dans les actinides que dans les terres rares (§ I-2-c). Les coefficients de dilatation linéaires moyens entre 20 et 1000°C des carbures et nitrures d'actinides ont des valeurs comprises entre 7 et $15 \cdot 10^{-6} \overline{\angle 30, 32, 37 \angle}$ et sont de l'ordre de grandeur de ceux des carbures et nitrures de métaux de transition.

4 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES IONS D'ACTINIDES.

a. Paramagnétisme des ions libres d'actinides, trivalents et tétravalents

Nous avons vu que la valence du métal dans nos composés est comprise entre 3 et 4, et on sait que si $x = 3$ ou 4, la configuration fondamentale de l'ion d'actinide M^{x+} (numéro atomique Z) est $(\text{Rn})5f^{Z-86-x} \overline{\angle 16, 38 \angle}$: comme pour les terres rares, la seule couche incomplète et responsable d'un paramagnétisme de Curie est de type f.

Les niveaux de basse énergie du spectre de l'ion M^{x+} (les seuls qui interviennent dans les mesures de susceptibilité magnétique) sont obtenus par action du couplage spin orbite et des interactions électrostatiques entre électrons f sur la configuration fondamentale : ils sont caractérisés par le nombre quantique total J. Dans les ions d'actinides, le couplage Russel-Saunders est beaucoup moins bien suivi que dans les terres rares ; en effet, le couplage spin-orbite augmente avec Z ($\zeta=2290\text{cm}^{-1}$ dans Pu^{3+} contre 1200 dans Sm^{3+}) et la répulsion coulombienne entre électrons de la couche 5f est moins forte car les couches 5f sont moins concentrées autour du noyau que les couches 4f (l'intégrale de Slater F_2 vaut 232cm^{-1} dans Pu^{3+} contre 370 dans $\text{Sm}^{3+} \overline{\angle 39 \angle}$). Les nombres L et S ne sont plus bons nombres quantiques ; par exemple, les fonctions d'ondes fondamentales de Pu^{3+} ($J = 5/2$) ne contiennent

que 67,5 % des fonctions d'onde Russel-Saunders ${}^6H_{5/2} \overline{\angle 40 \angle}$. Ceci augmente les facteurs de Landé et les moments magnétiques de l'ion par rapport à ceux calculés dans l'approximation Russel-Saunders (Terres rares).

Les niveaux d'énergie E_J , les fonctions d'onde (exprimées en combinaisons linéaires des fonctions Russel-Saunders qui forment une base de l'espace vectoriel des états de la configuration), les facteurs de Landé g_J des multiplets des ions trivalents d'actinides ont été calculés et sont en bon accord avec les mesures spectroscopiques $\overline{\angle 16, 39, 40 \angle}$.

A partir de ces données, nous avons pu calculer les moments magnétiques P_J et les susceptibilités paramagnétiques χ (Curie - Weiss + Van Vleck entre 0 et 1000°K) des ions trivalents d'uranium, neptunium, plutonium. Nous avons également pu faire le calcul approximatif pour les ions tétravalents, pour lesquels nous ne disposons que de données incomplètes $\overline{\angle 38, 41, 42 \angle}$.

Les résultats sont donnés sur le tableau VI. Sauf pour Pu^{3+} , le moment magnétique entre 0 et 1000°K ne fait intervenir que le multiplet fondamental (le premier multiplet excité étant à une énergie supérieure à 5000°K). La susceptibilité de Van Vleck χ_{VV} de U^{4+} , Np^{4+} et Pu^{4+} n'est pas connue mais doit être de l'ordre de 50 à 150 10^{-6} uem/ion gramme.

b. Effet d'un champ cristallin cubique sur le paramagnétisme des ions trivalents et tétravalents d'actinides.

Le champ cristallin (potentiel de charges électrostatiques ayant la symétrie du cristal) lève la dégénérescence d'ordre $2J + 1$ de chaque multiplet J : la décomposition en sous-multiplets Γ est donnée par la théorie des groupes $\overline{\angle 43 \angle}$.

Dans le cas d'une configuration $5f^N$ et d'un champ cristallin cubique, un calcul simple montre que le potentiel cubique efficace est une somme de potentiels à un électron V_1 ($V = \sum_{i=1}^N V_1$) qui peuvent se mettre sous la forme $\overline{\angle 44 \angle}$:

$$V_i = \sum_{m=-4}^{+4} \langle r_i^4 \rangle A_4 Y_4^m(\theta_i, \phi_i) + \sum_{m=-6}^{+6} \langle r_i^6 \rangle A_6 Y_6^m(\theta_i, \phi_i)$$

où l'intégration radiale a déjà été effectuée : $\langle r_i^p \rangle$ ne dépend pas en fait de i (les fonctions d'onde de tous les multiplets d'une configuration ont la même dépendance radiale $R_{n,l}(r)$) et est la valeur moyenne de r^p pour la couche 5f considérée :

$$\langle r^p \rangle = \int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r^{p+2} dr.$$

$Y_n^m(\theta, \phi)$: harmonique sphérique ; A_4 et A_6 , coefficients numériques dépendant de la coordinance de l'ion, de la structure cristallographique et des distances interatomiques. Si l'on suppose que le champ cristallin ne mélange pas les fonctions d'onde de deux multiplets différents (J reste un bon nombre quantique), on peut $\overline{45, 46}$ remplacer V par un opérateur équivalent V' qui donne les mêmes éléments de matrice que V à l'intérieur d'un multiplet J :

$$V_i = W \left[x O'_4 + (1 - |x|) O'_6 \right] \quad \text{dans lequel}$$

- O'_4 et O'_6 sont des opérateurs dépendant de J, J_z, J_+, J_-
- W est un facteur multiplicatif (force du champ cristallin) et $-1 \leq x \leq +1$
- Wx est proportionnel à $\langle r^4 \rangle$ et $W(1 - |x|)$ à $\langle r^6 \rangle$
- $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ ne pouvant être connus avec précision, W et x sont calculés à partir de la structure de niveaux r déterminée expérimentalement

Lea, Leask et Wolf $\overline{46}$ ont donné un tableau complet des décompositions des niveaux J (sans mélange avec les autres multiplets) des configurations f^N avec, en fonction de x , les valeurs propres en unités de W et les vecteurs propres en combinaison linéaire des fonctions $|J, J_z\rangle$. Ces valeurs sont indépendantes de l'orientation de l'axe z par rapport au cube, sauf pour les quadruplets r_g issus des multiplets J demi-entiers (ils ont pris alors pour axe z l'axe 001 du cube). Nous avons représenté figure 10 leurs résultats dans le cas particulier de $J = 4$ que nous étudierons en détail par la suite (cas de U^{4+} et Pu^{4+}).

Ion	J	E _J	g _J	P _J	μ _J	10 ⁶ χ _(uem.cgs/ion gramme)	Niveaux	P _F	μ _J ^Z
U ⁴⁺ (5f ²)	4	0	0,827 (0,800)	3,74 (3,58)	3,31 (3,20)	χ _{vv} + $\frac{1750\ 000}{T}$	Γ ₄ (x3)	0,58	0,41
							Γ ₅ (x3)	2,89	2,07
U ³⁺ (5f ³)	9/2	0	0,756 (0,727)	3,77 (3,62)	3,40 (3,27)	74 + $\frac{1778\ 000}{T}$	Γ ₆ (x2)	1,56	1,39
							Γ ₇ (x4)	1,35 à 3,22	1,09 à 2,49 (axe 001)
							Γ ₈ (x4)	2,36 à 3,22	1,57 à 2,36 (axe 001)
Np ⁴⁺ (5f ³)	9/2	0	0,766 (0,727)	3,82 (3,62)	3,45 (3,27)	χ _{vv} + $\frac{1\ 830\ 000}{T}$	Γ ₆ (x2)	1,54	1,41
							Γ ₈ (x4)	1,37 à 3,27	1,11 à 2,52 (axe 001)
Np ³⁺ (5f ⁴)	4	0	0,638 (0,600)	2,83 (2,68)	2,55 (2,40)	122 + $\frac{1\ 002\ 000}{T}$	Γ ₄ (x3)	0,45	0,32
							Γ ₅ (x3)	2,23	1,60
Pu ⁴⁺ (5f ⁴)	4	0	0,648 (0,600)	2,90 (2,68)	2,59 (2,40)	χ _{vv} + $\frac{1\ 050\ 000}{T}$	Γ ₄ (x3)	0,45	0,32
							Γ ₅ (x3)	2,27	1,62
Pu ³⁺ (5f ⁵)	5/2	0	0,416 (0,286)	1,23 (0,85)	1,04 (0,71)	(187 + $\frac{189000}{T}$) $\frac{3}{34} e^{-\frac{4702}{T}}$ 1463000 $\frac{4}{T} e^{-\frac{4702}{T}}$ + (119 + $\frac{34 e^{-4702}}{T}$)	Γ ₇ (x2)	0,60	0,35
							Γ ₈ (x4)	0,97	0,76 (axe 001)
	7/2	4702°K	0,862 (0,825)	3,42 (3,27)	3,02 (2,89)		Γ ₆ (x2)	--	--
							Γ ₇ (x2)	--	--
							Γ ₈ (x4)	--	--

TABLEAU VI : Moments magnétiques de U^{4+} , U^{3+} , Np^{4+} , Np^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{3+} - Ions libres (niveaux J) et ions en présence de champ cristallin cubique (niveaux Γ) - Moments paramagnétiques p et moments ordonnés à saturation à 0°K : μ_J^Z (entre parenthèses : approximation Russel-Saunders) - Les niveaux Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 issus du multiplet J=4 ont un moment magnétique nul.

Nous donnons sur le tableau VI la décomposition du niveau fondamental des ions trivalents et tétravalents d'uranium, neptunium, plutonium, par un champ cristallin cubique dans le cas où l'on néglige les interactions entre multiplets. Nous avons pour tous ces sous-multiplets Γ calculé les moments magnétiques effectifs p_{Γ} et à saturation μ_{Γ}^z à partir des fonctions d'onde de Lea et al [46] et des facteurs de Landé de l'ion libre calculés au paragraphe précédent (tableau VI). Dans le cas des quadruplets Γ_8 , le moment magnétique est anisotrope ; nous avons donné :

. pour μ_{Γ}^z la valeur suivant l'axe (001) du cube

. pour p_{Γ} la valeur moyenne sur toutes les orientations de l'espace, valeur qui intervient dans la loi de Curie-Weiss de haute température d'un polycristal ou d'une poudre ; p_{Γ} a été calculé dans l'annexe II.

c. Ordre de grandeur du champ cristallin dans les composés d'actinides

La largeur de décomposition du multiplet fondamental est de l'ordre de 0,1 eV dans les composés ioniques comme UCl_4 [47], de l'ordre de 0,3 eV dans les oxydes UO_2 [48] et PuO_2 [49] à caractère covalent plus marqué ; dans le cas des oxydes, le calcul en perturbation n'est guère précis car l'énergie du premier multiplet excité de l'ion U^{4+} libre est de 0,4 eV [47]. Dans PuO_2 [49] et PuF_6 [50] le niveau fondamental est un singulet non magnétique.

On sait que les effets de champ cristallin sont de l'ordre de 500°K dans les oxydes [51] et nitrures [52] de terres rares. On peut donc s'attendre, dans les carbures et nitrures d'actinides, à des effets de champ cristallin très importants, de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt, pouvant bloquer le moment magnétique total sur quelques centaines de degrés Kelvin. Nous rappellerons enfin que les effets de champ cristallin n'ont été traités que sur les configurations à nombre entier d'électrons localisés, et non pas dans le cas du magnétisme de bandes ou de niveaux liés virtuels.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - PREPARATION ET ANALYSES DES COMPOSES.

a. Généralités

Toutes nos mesures ont été effectuées sur des échantillons frittés. En effet, nous ne disposions pas de moyen de préparer les nitrures par fusion au CEN/FAR (il faut opérer sous forte pression d'azote). Par contre, les méthodes de frittage des carbures et nitrures d'actinides avaient été mises au point à la SECBPu, et permettaient un bon contrôle de la composition, de la stoechiométrie de nos échantillons et jusqu'à un certain point de leur homogénéité dans le cas des solutions solides.

Ces méthodes de frittage présentaient malgré tout plusieurs inconvénients pour nous :

- La contamination par l'oxygène et la vapeur d'eau (et également par l'azote dans le cas des carbures) est importante ; elle se fait essentiellement lors de la manipulation (broyage) des poudres d'hydrures, carbures et nitrures qui sont très réactives. C'est pourquoi toute la préparation est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon constamment purifiée : le gaz circule sur une colonne desséchante à base de zéolithes

capables d'absorber l'eau, puis à travers une charge de copeaux de titane-zirconium chauffés à 600°C qui absorbent l'oxygène. Malgré cela la contamination reste appréciable en particulier parce que la purification en azote n'est que partielle, et aussi à cause de la diffusion des gaz à travers le plexiglas des boîtes à gants et de légères contaminations lors des manipulations d'entrée et de sortie des boîtes à gants.

- Les échantillons frittés sont poreux, ce qui a une grande influence sur la résistivité résiduelle et le facteur de forme des échantillons lors des mesures de résistivité électrique (voir § II-2-d).
- Il peut y avoir des contaminations en métal lors du broyage des poudres, particulièrement gênantes pour les expériences de susceptibilité magnétique. Nous avons utilisé des broyeurs à billes en carbure de tungstène, et avons toujours constaté l'absence de fer, nickel ou cobalt libre dans nos échantillons en vérifiant que la susceptibilité magnétique ne dépendait pas du champ appliqué.
- Il y a une contamination en carbone par l'huile des pompes à diffusion et par les liants utilisés lors du pressage des poudres (naphtalène, xylène que nous avons évité d'utiliser dans la mesure du possible).

Rappelons les principaux contrôles effectués :

Analyse chimique ou spectrographique des métaux de départ et des échantillons, micrographie, spectres de rayons X (clichés Debye-Scherrer, analyse au goniomètre sur des poudres), microsonde électronique, mesure de la porosité des frittés (dans le cas des échantillons destinés aux mesures de résistivité).

b. Les métaux de départ

Nous avons utilisé du thorium Van Arkel (préparé par la Metal Hydrides Incorporated, et contenant moins de 200 ppm totales d'impuretés), de l'uranium fourni par le service de Technologie du CEN/Saclay, une douzaine de grammes de neptunium (préparé par les soins du SECR au C.E.N./F.A.R. par réduction de l'oxyde Np O₂) et de l'yttrium à 99,9 % (fourni par Research Chemicals).

Nous donnons dans le tableau VII les fiches techniques de l'uranium métal et de l'oxyde de neptunium Np O_2 à partir duquel a été préparé le métal. Il subsiste des inconnues : les teneurs en autres actinides du neptunium et de l'uranium, les teneurs en terres rares de l'yttrium (voir § V-3-a); les teneurs en oxygène, azote et carbone sont évidemment beaucoup plus fortes dans nos échantillons que dans les métaux de départ.

Nous utilisons également du graphite de pureté nucléaire dégazé à 1500°C , de l'hydrogène et de l'azote que nous purifions dans nos installations d'hydruration et de nitruration (passage sur un ghetter).

Ag	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Analyse de l'uranium
< 0,5	20	0,1	< 0,5	4	5	30	< 20	< 2	< 20	
Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	N	C			
4	< 5	< 4	< 50	< 3	< 15	50^{+10}	100^{+10}			
Al	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	B	Li	Analyse de Np O_2
100	10	20	130	200	5	< 5	200	20	< 30	
Na	K	Pb	Ca	Ti	Cd	Bi	Sn	Zn	Ag	
50	50	500	300	< 50	< 1	100	< 5	< 80	5	

TABLEAU VII : Analyse spectrographique de l'uranium et de l'oxyde de neptunium de départ

c. Préparation des carbures et nitrures

Elle a été abondamment décrite par ailleurs [53, 54, 55, 132] .

- Cas des carbures $\overline{\angle 53}$: le métal est hydruré totalement, ce qui le réduit en poudre. L'hydrure est mélangé au graphite dans les proportions correspondant à la composition visée ; le mélange est chauffé sous vide quelques heures à 1400°C, ce qui permet la dissociation de l'hydrure et la diffusion du carbone dans le métal. Un second traitement (broyage, compactage, chauffage de 4 heures à 1500°C sous vide) permet d'assurer une meilleure homogénéité et une bonne densité du carbure.

- Cas des nitrures $\overline{\angle 54}$: on envoie l'azote sur le métal hydruré partiellement ou totalement ; la température de nitruration est 900°C pour le thorium, 400°C pour l'uranium, le neptunium et l'yttrium. On obtient respectivement les composés Th_3N_4 , $\text{UN}_{1,75}$, NpN , YN ; Th_3N_4 et $\text{UN}_{1,75}$ sont dissociés sous vide respectivement à 1200 et 800°C pour donner ThN et UN . Les nitrures obtenus peuvent être broyés, compactés et frittés sous vide à 1600°C.

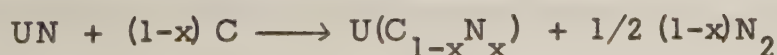
- Les échantillons obtenus sont des cylindres frittés. La porosité en volume des frittés est de l'ordre de 10 %. Les grains sont petits (de l'ordre de 10μ en diamètre). Les teneurs en oxygène (dosé par fusion réductrice sous gaz inerte $\overline{\angle 56}$) sont couramment de l'ordre de 1000 ppm en poids. Il en est de même pour l'azote dans les carbures et du carbone dans les nitrures (500 ppm en poids).

d. Préparation des carbonitrures d'uranium $\text{U}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$

Elle a été décrite par Anselin $\overline{\angle 54}$. L'hydrure d'uranium UH_3 est mélangé (sous forme de poudre) au nitrure UN et au graphite en proportions convenables. Le mélange est traité à 1500° sous vide : on obtient une seule phase CFC type NaCl :



Certains échantillons riches en azote ($x \simeq 0,9$) ont été préparés directement par réaction de UN avec le graphite $\overline{\angle 120}$.



Pour assurer une meilleure diffusion des constituants, et pour obtenir des densités plus élevées, les carbonitrides subissent un second traitement : concassage, broyage, pressage, puis frittage et long recuit (de l'ordre de 10 heures) à 1600°C. (Le nickel adjuvant de frittage et de diffusion des $U(C_{1-x}N_x)$, n'a pas été utilisé à cause de ses propriétés magnétiques).

Les densités des carbonitrides d'uranium obtenus sont souvent de l'ordre de 90 % de la densité théorique (cf tableau XIV, ch. IV), la taille des grains de l'ordre de 10μ . Les paramètres cristallins sont donnés figure 11, et les caractéristiques de certains de nos échantillons tableau XI.

c. Préparation des nitrures mixtes $(Th_{1-x}U_x)N$ et $(Y_{1-x}U_x)N$.

A l'état métallique, le thorium et l'uranium d'une part $\overline{\angle 57}$, l'yttrium et l'uranium d'autre part $\overline{\angle 58}$ sont mutuellement insolubles ; il n'y a pas de composés définis dans les diagrammes.

La solubilité de Th dans U a été estimée à 0,3 at % à 900°C, celle de U dans Th à 1,9 % à 1100°C $\overline{\angle 57}$. La solubilité de l'uranium dans l'yttrium est inférieure à 1 at % $\overline{\angle 59}$.

Les alliages métalliques étant biphasés, nous avons préparé les nitrures mixtes par diffusion à 1600°C de mélanges (tamisés à 10μ) de poudres des mononitrures UN, ThN, YN. (Rappelons que sous vide secondaire ces nitrures se dissocient à partir de 1650°C et que nous ne possédions pas de four haute température pouvant travailler sous pression d'azote). L'opération (broyage, compactage, frittage) a été répétée trois fois dix heures.

Malgré cela, les échantillons obtenus étaient imparfaitement diffusés (voir ch. V).

Pour voir l'effet d'une meilleure diffusion entre les constituants sur les propriétés physiques, nous avons demandé à M. GUINET du CEN/Grenoble, de

nous faire un recuit de 4 heures à 2000°C sur un alliage ($Y_{0,94} U_{0,06}$) N.

Les caractéristiques et les mesures effectuées sur nos échantillons sont données chapitre V.

2 - MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE.

Elles sont effectuées par une méthode potentiométrique, sur des échantillons qui sont des cylindres frittés de 6 mm de diamètre, et de 10 à 15 mm de longueur.

a. Principe

L'échantillon est placé dans un circuit où passe un courant d'intensité connue I (mesurée par la tension aux bornes d'une résistance étalon). Quatre fils de thermocouples sont soudés par paires en deux points de l'échantillon sur une même génératrice (voir schéma de principe, figure 13 a).

La mesure des deux tensions $Au_1 - Ag_1$ et $Au_2 - Ag_2$ donne les températures T_1 et T_2 des deux points considérés ; elles sont voisines ; la température de l'échantillon est prise égale à $(T_1 + T_2)/2$. La mesure d'une des deux tensions $Au_1 - Au_2$ ou $Ag_1 - Ag_2$ donne la différence de potentiel V , donc la résistance entre les points 1 et 2. En inversant le courant et en faisant la demi-somme des deux lectures, on élimine les tensions dues aux effets thermoélectriques. En supposant les lignes de courant parallèles aux génératrices du cylindre, la connaissance de la distance entre soudures et du diamètre de l'échantillon nous permet de calculer la résistivité : $\rho = \frac{s}{l} \frac{V}{I}$.

La précision absolue de la mesure est de l'ordre du μV . En dehors de l'incertitude sur le facteur de forme $\frac{s}{l}$, la précision sur la résistivité est de l'ordre du $\mu\Omega\text{-cm}$ (I est de l'ordre de l'ampère).

b. Mesures à basse température

Entre 4 et 300°K, nous avons utilisé des thermocouples Au-Co/Ag-Au, dont la sensibilité vers 4°K est encore de $4 \mu V/^{\circ}K$.

Les températures intermédiaires entre 4, 77 et 300°K (points fixes) sont obtenues en faisant varier la hauteur du cryostat par rapport à l'échantillon. Le porte-échantillon est placé dans un cylindre en cuivre qui réduit les gradients thermiques. Après stabilisation, le gradient de température $T_1 - T_2$ peut atteindre 5° environ.

Pour la mesure de résistivité de NpN radioactif, le porte-échantillon était placé dans une canne montée sur la base d'une boîte à gants à atmosphère d'hélium (figure 13b) ; cette canne plongeait dans un cryostat.

c. Mesures à haute température

Nous avons utilisé deux montages analogues au précédent, dont l'un est en boîte à gants contaminée. Les thermocouples utilisés sont du type chromel-alumel. Le montage est maintenu dans un tube de silice, dans lequel on peut faire un vide de 10^{-5} mm de Hg. Ce tube est introduit dans un four pouvant faire monter la température de l'échantillon à 800°C. La différence $T_1 - T_2$ est du même ordre de grandeur qu'à basse température.

d. Problèmes liés à nos échantillons

Nous avons fait nos mesures sur des cylindres frittés, présentant donc de nombreux défauts (en particulier oxygène et porosité).

- La résistivité résiduelle de nos échantillons est importante, de l'ordre de $10 \mu\Omega$ -cm pour des échantillons normaux (10 % de porosité en volume). Dans le cas de UC, il a été vérifié à la température ambiante que la résistivité des échantillons frittés extrapolée à porosité nulle était pratiquement égale à celle des échantillons coulés ($37 \mu\Omega$ -cm) $\angle 60^\circ$: l'effet de la porosité sur la résistivité résiduelle se réduit pratiquement à l'influence sur le facteur de forme (la taille des pores de l'or-

dre du micron, est très supérieure au libre parcours moyen électronique). La forte résistivité résiduelle de nos échantillons est donc essentiellement due aux impuretés et aux lacunes.

Celle de notre échantillon de NpN était particulièrement forte :

84 $\mu\Omega$ -cm. On peut peut-être dans ce cas invoquer la très forte porosité (26 % en volume) ou des effets magnétiques (Veyssié a trouvé un effet semblable dans NdN et GdN $\angle 4 \overline{}$).

- L'erreur sur les dimensions (utilisées dans la formule $\rho = \frac{V}{I} \frac{s}{l}$) est essentiellement due à l'erreur sur la distance l entre les soudures qui ne sont jamais vraiment ponctuelles : cette erreur peut atteindre 5 %.

- L'erreur sur le facteur de forme (en dehors des erreurs de dimensions) est liée à la validité de la formule $\rho = R \frac{s}{l}$:

α) Effets de bouts : le contact électrique entre l'amenée de courant et l'échantillon n'a lieu que sur quelques points ou zones de la base de l'échantillon : les lignes de courant ne sont parallèles à l'axe du cylindre que suffisamment loin des extrémités, ce qui n'est guère réalisé dans nos échantillons où le rapport $\frac{\text{longueur}}{\text{diamètre}}$ n'est que de l'ordre de 2.

β) Effets de porosité : empiriquement, on a constaté que le rapport $\frac{\text{résistivité réelle}}{\text{résistivité apparente}}$ est souvent de l'ordre de $1-P$ à $1-2P$ $\leq P$ est la porosité en volume. Ce facteur de forme ne semble pas varier au cours d'une expérience à basse température. A haute température, au contraire, on observe souvent sur les échantillons mal frittés des hysteresis de résistivité (variation des lignes de courant avec la température, qu'on peut lier à une éventuelle restructuration de l'échantillon).

Nos séries de mesures sur les $U(C_{1-x}N_x)$ ont montré que si l'on corrige les facteurs de forme, on obtient une variation parfaitement régulière en fonction de x de la forme des courbes à basse température (voir § IV-3-d).

γ) Les défauts macroscopiques : (défauts de pressage, ...) modifient violemment le facteur de forme. Les effets des fluctuations de concentration dans les solutions solides ne sont pas connus.

- En conclusion, l'erreur sur le facteur de forme, de l'ordre de 10 à 20 % dans la plupart de nos échantillons, nous fait mesurer la résistivité par excès. La précision est évidemment bien meilleure sur la "forme" des courbes de résistivité.

3 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique suivant la méthode de Faraday : l'échantillon est placé dans l'entrefer d'un électroaimant dont les pièces polaires sont dessinées de façon à réaliser la condition $H \frac{dH}{dx} = \text{cte}$ dans un volume de quelques cm^3 . L'échantillon para - ou diamagnétique est soumis à une force constante $F = \frac{1}{2} m \chi \frac{dH^2}{dx}$ dans la direction Ox ($\frac{dH}{dy} = \frac{dH}{dz} = 0$), et c'est cette force que l'on mesure par une méthode de zéro. Dans l'électroaimant, $H \frac{dH}{dx}$ est de l'ordre de $10 \text{ (Kilogauss)}^2/\text{cm}$, mais n'est pas connu avec précision : la constante de proportionnalité est déterminée grâce à un échantillon étalon de susceptibilité connue (platine de haute pureté, de susceptibilité prise égale à $0,97 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ à 295°K).

Nos premières mesures ont été effectuées sur l'appareil monté au CEN/FAR par Costa [2] qui était analogue à celui du CEN/Grenoble décrit par Blaise et Peuch [61]. Nous avons ensuite travaillé (et en particulier effectué toutes nos mesures à haute température) sur une balance magnétique Cahn analogue à celle décrite par Raphaël [62] : la facilité d'utilisation et la fidélité (reproduction des conditions géométriques d'étalonnage) de cette seconde balance sont bien supérieures à celles de la première, pour une précision analogue.

Nous rappellerons simplement que nous avons pu effectuer des mesures de 4 à 1000°K , obtenant les températures intermédiaires à l'aide de résistances chauffantes et d'un gaz d'échange thermique (hélium sous une pression de quelques dixièmes de mm de Hg). Les mesures sont effectuées par points, à températures fixes (régulées à quelques dixièmes de degrés). La température est régulée et mesurée par un thermo-

couple (Au Co - Ag Au ou Au Fe - Chromel à basse température, Alumel-Chromel à haute température) dont la soudure est située à quelques mm de l'échantillon, sans entrer en contact avec lui (cela perturberait la mesure) : on peut avoir un gradient de température de quelques degrés entre thermocouple et échantillon, surtout si la température est éloignée de celle des points fixes (4, 77, 295°K). Pour déterminer les températures de Curie (190°K) et de Neel (317°K) de NpC, nous avons utilisé des bains alcool-azote liquide et eau chaude, sans faire intervenir la résistance de chauffage (les gradients étaient alors pratiquement nuls). Les échantillons normaux étaient placés dans des capsules en cuivre ou platine préalablement étalonnés ; les échantillons à base de neptunium ou de plutonium, fortement radioactifs, étaient placés dans des capsules fermées en titane, soudées sous argon et décontaminées [62].

Précision des mesures :

Les forces mesurées sont de l'ordre de quelques milligrammes avec une précision de $\pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ mg ; la susceptibilité magnétique de nos échantillons étant de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ uem cgs, on peut donc mesurer des variations de 10^{-8} uem cgs, soit une précision relative de $2 \cdot 10^{-3}$ pour les variations de susceptibilité.

La précision sur les valeurs absolues n'est que de 1 % car il est difficile de reproduire exactement les conditions géométriques d'étalonnage.

Enfin, la précision sur la température varie de 1° (aux points fixes) à 5°.

4 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE.

Nos mesures ont été effectuées sur le calorimètre adiabatique de l'ONERA monté par MM. Costa et Caudron [63].

Nous rappellerons simplement que cet appareil permet de mesurer les chaleurs spécifiques entre 1,3 et 11°K, le refroidissement de l'échantillon à 1,3°K se faisant par contact mécanique.

La détermination de la chaleur spécifique se fait par points : on chauffe

par pulses (à l'aide d'une résistance chauffante bobinée sur l'échantillon) pendant une durée $t_2 - t_1$ de l'ordre de 1 minute, en donnant un accroissement de température de l'ordre de $0,1^\circ\text{K}$ à l'échantillon. Connaissant la puissance de chauffe, la chaleur spécifique est obtenue directement.

Un écran dont la température est asservie à celle de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple différentiel permet de maintenir la température de l'échantillon pratiquement constante en dehors des temps de chauffage pulsé (dérives de l'ordre de quelques millièmes de degré à la minute).

L'erreur sur la chaleur spécifique est essentiellement due à l'incertitude sur l'accroissement de température de l'échantillon. Nous avons opéré en extrapolant au temps $\frac{t_1 + t_2}{2}$ les dérivées de températures avant et après le pulse de chauffage (voir figure 12).

La température est mesurée à 10^{-3}°K près par une sonde au germanium logée dans le porte-échantillon, en contact thermique avec l'échantillon. De légères oscillations de la courbe réelle $R = f(T)$ autour de la courbe étalon fournie avec la sonde (oscillations probablement dues au vieillissement de la sonde) ont été corrigées en comparant les mesures de chaleur spécifique effectuées grâce à ce calorimètre sur un échantillon d'aluminium très pur avec la courbe mesurée par Berg $\angle 64 \angle$.

La précision sur nos mesures de chaleur spécifique est de l'ordre de 1 %. Nos courbes sont analysées numériquement sous la forme $\frac{Cv}{T} = \gamma + \alpha T^2$: $\frac{Cv}{T}$ est une fonction linéaire de T^2 (fig. 14). La précision sur l'ordonnée à l'origine γ , extrapolée des hautes températures est de l'ordre de $\pm 0,5\%$ pour les composés d'uranium où ce coefficient est très fort, de l'ordre de $\pm 2\%$ pour Th N. La précision sur α est nettement inférieure, car cette pente est relativement faible, et la contribution du porte-échantillon est du même ordre que celle de l'échantillon (alors que $\gamma_{\text{ech}} \gg \gamma_{\text{porte-ech}}$). Nous estimons que la précision sur α dans nos composés est de l'ordre de $\pm 5\%$.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION: CARBURES ET NITRURES DE THORIUM, URANIUM, NEPTUNIUM

1 - GENERALITES.

a. Expériences effectuées

Nous avons mesuré :

- Les susceptibilités magnétiques (entre 4 et 900°K) de Th N, UN, U_2C_3 ,
Np $C_{0,95}$, Np N.

- Les résistivités électriques de U_2C_3 (haute température) et de Np N.

Nous discuterons également les mesures effectuées sur UN dans nos laboratoires
[65, 66, 67].

- Les chaleurs spécifiques entre 1,3 et 10°K de Th N et UN.

Nos résultats ont un caractère incomplet; en effet :

Les mesures effectuées au CEN/FAR sur les composés de plutonium ren-

traient dans le cadre d'autres travaux (réf. [66 à 71]) ; le protactinium et les actinides supérieurs (Am, Cm...) ne pouvaient être obtenus en quantité suffisante à l'état métallique ; de même, nos expériences sur les composés de neptunium sont incomplètes faute de matière première.

Parmi les carbures et nitrures supérieurs, nous nous sommes limités au cas intéressant de U_2C_3 ; enfin, nous n'avons pas vu l'intérêt de refaire de mesures sur UC et Th C, nos produits étant de pureté très comparable à ceux des autres auteurs, et leurs mesures ne prêtant pas à contestation [8, 68, 72, 73, 74] .

Dans ce chapitre, nous rappellerons l'analyse numérique des courbes obtenues. Ensuite nous donnerons nos résultats expérimentaux que nous ferons suivre d'un tableau général des propriétés électroniques des carbures et nitrures d'actinides et d'une discussion théorique.

b. Analyse numérique de nos courbes de chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, résistivité électrique

-- Nos courbes de chaleur spécifique entre 1,3 et 10°K peuvent se mettre sous la forme : $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$.

x Si le terme αT^3 n'est dû qu'aux vibrations de réseau, on peut tirer de α la température de Debye des modes acoustiques de phonons :

$$\theta_D = \sqrt[3]{\frac{1,944}{\alpha}} \quad (\theta_D \text{ en } ^\circ K, \alpha \text{ en KJ/at.g. d'uranium/} ^\circ K^4)$$

(dans un réseau à deux types d'atomes, cette définition de θ_D diffère d'un facteur $\sqrt[3]{2}$ de la température de Debye "globale" définie par certains auteurs [75]).

Le terme αT^3 peut contenir d'autres contributions : ondes de spin antiferromagnétiques, développement au troisième ordre en T de la chaleur spécifique électronique.

x Si le terme γT n'est qu'une chaleur spécifique électronique (théorie des bandes) on peut, en l'absence de phénomènes liés au problème à n corps (couplages électrons-phonons, électrons-paramagnons, etc...) en tirer la densité d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi (en états par mole et par spin) : $\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 K_B^2 N(E_F)$

-- L'analyse des courbes de susceptibilité magnétique est plus délicate ; d'une manière générale, en l'absence d'aimantation spontanée, on peut écrire :

$$\chi(T) = \chi_D + \chi_p + \chi_{cw} + \chi_{vv}$$

- χ_D : susceptibilité diamagnétique (ions et électrons de conduction)
- χ_p : paramagnétisme de Pauli des électrons de conduction lié à la possibilité d'excitations électroniques de très faible énergie dans les composés métalliques conducteurs.
- χ_{cw} : contribution éventuelle (Curie-Weiss) des moments magnétiques localisés sur les sites métalliques
- χ_{vv} : paramagnétisme de Van Vleck associé au changement des fonctions d'onde avec le champ magnétique ; il comprend une contribution des moments magnétiques localisés et une contribution des bandes de conduction.

Nous analyserons systématiquement nos courbes de susceptibilité sous la forme simple :

$$\chi(T) = \chi_o + \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 K_B (T + \theta)} \quad \text{avant de chercher à élaborer des modèles plus compliqués}$$

Dans cette formule :

- (χ_o est une contribution indépendante de la température)
- (p : moment paramagnétique effectif)
- (θ : température de Curie paramagnétique)

(N nombre d'Avogadro, μ_B : magneton de Bohr, K_B : constante de Maxwell - Boltzmann). Nos susceptibilités magnétiques seront toujours rapportées à un atome-gramme de métal (la "mole").

. La résistivité électrique sera analysée sous la même forme que pour les terres

rarees : $\rho(T) = \rho_{\text{res}} + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{magn}}(T)$

ρ_{res} : résistivité résiduelle indépendante de la température

$\rho_{\text{ph}}(T)$: résistivité due à la diffusion des électrons par les phonons
(approximativement proportionnelle à T à haute température).

$\rho_{\text{magn}}(T)$: résistivité de désordre de spin.

c. Le diamagnétisme dans nos composés : données et problèmes

Pour pouvoir être évalué, le diamagnétisme de nos composés doit être séparé (un peu artificiellement) en un diamagnétisme d'ions et un diamagnétisme d'électrons de valence. Nous pensons que les électrons 5f restant très localisés au voisinage des ions d'actinides, leur constitution diamagnétique est essentiellement de type atomique ; il en est de même des électrons 2s du métalloïde (cf § I-2-a). Nous effectuerons donc le découpage suivant : ion M^{4+} ou M^{3+} , (nous avons vu § I-3-b que la valence de nos composés est comprise entre 3 et 4), ions C^{+2} ou N^{+3} , bande de conduction 7s - 6d - 2p.

Nous donnons dans le tableau VIII des valeurs de diamagnétisme ionique ou atomique relevées dans la littérature [76, 77]. Les valeurs de diamagnétisme des ions d'actinides étant données avec assez peu de précision (elles dépendent de la méthode de calcul), les diamagnétismes des ions Np et Pu seront pris égaux à ceux des ions uranium de même valence [76].

Ion	Th ⁴⁺	U ⁴⁺	U ³⁺	C ²⁺	N ³⁺	N°	C°	N ⁻	C covalent (diamant)	N cova- lent (es- timé)
$10^6 \chi$ uem/mole	-23	-35	-46	- 4	-2,5	-7,5	-9	-10,5	- 6	- 4,5

TABLEAU VIII : Diamagnétisme de quelques ions

Si nous réduisons le diamagnétisme de la bande de liaison 6d - 7s - 2p à un diamagnétisme de Landau pour des électrons de masse effective normale, on trouve une valeur de - 10 à - 15 . 10⁻⁶ uem/mole (le tiers du paramagnétisme de Pauli estimé pour Th N, voir § III-2 : $\chi_p \simeq 35 \cdot 10^{-6}$ uem/mole). Cette valeur est peut-être obtenue par excès : en effet la bande de conduction contient des électrons 6d de forte masse effective.

2 - RESULTATS DE NOS MESURES ET ANALYSE DE CES RESULTATS.

a. Mononitride de thorium Th N

Le paramètre cristallin de notre échantillon est $a = 5,1590 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$
Teneur en oxygène = 3000 ppm en poids (environ 2% de Th O₂ dans nos échantillons)

- Susceptibilité magnétique de ThN. [130]

Elle vaut $\chi_{\text{ThN}} = 35 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole et est indépendante de la température (valeur voisine de celle mesurée par Aronson et Auskern [78] : $42 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole). La contribution diamagnétique à cette susceptibilité est importante : si l'on s'en tient aux données du § III-1-c et du tableau VIII, on calcule une contribution diamagnétique de l'ordre de $- 40 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole.

La susceptibilité paramagnétique de Th N vaut donc environ $75 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole.

Chaleur spécifique de ThN

Elle peut s'écrire entre 3 et 10°K sous la forme $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$ (figure 33)

$$\text{Nos mesures donnent } \begin{cases} \gamma = 3,12 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \\ \alpha = 0,0847 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^4 \end{cases}$$

De γ on tire : $N(E_F) = 0,66$ états/atome de thorium / eV / spin.

De α on tire : $\theta_D = 284^\circ\text{K}$

b. Mononitruure d'uranium UN

Le paramètre cristallin de nos échantillons est : $a = 4,8900 \pm 5.10^{-4} \text{ \AA}$

Ils sont monophasés. Les teneurs en oxygène et en carbone dissous sont respectivement de 1000 et 2000 ppm en poids dans l'échantillon de susceptibilité magnétique.

Susceptibilité magnétique $\overline{\text{130}}$

Elle est représentée sur la figure 15a, détaillée à basse température sur la figure 15 b. Elle présente l'allure classique d'un antiferromagnétique en dessous de 52°K, ce qui a été confirmé par diffraction de neutrons $\overline{\text{9}}$. La structure magnétique ordonnée est donnée figure 22 et décrite annexe III. Le moment magnétique à 4°K vaut $0,75 \mu_B \overline{\text{9}}$.

Au dessus de 52°K, χ décroît rapidement, mais sa loi de décroissance n'est pas une vraie loi de Curie-Weiss. La fonction $1/\chi(T)$ entre 52 et 1000°K est représentée sur la figure 16 a : elle présente une courbure négative. Il ne s'agit pas d'ordre antiferromagnétique à courte distance qui donnerait au contraire une courbure positive à $1/\chi(T)$.

Dans une analyse numérique du type $\chi(T) = \frac{C}{T + \theta_p}$, la susceptibilité mesurée pour UN correspond à un moment magnétique effectif qui augmente d'environ $2,80 \mu_B$ ($\theta_p = 270^\circ\text{K}$) entre 100 et 290°K à $3,24 \mu_B$ ($\theta_p = 470^\circ\text{K}$) entre 500 et 1000°K.

Les valeurs de susceptibilité à température moyenne (100-300°K) sont un peu plus faibles que celles trouvées par Allbutt ($\theta_p = 325^\circ\text{K}$, $p = 3,11 \mu_B \overline{\text{79}}$) et Trzebiatowski ($\theta_p = 310^\circ\text{K}$, $p = 3,0 \mu_B \overline{\text{80}}$), auteurs dont les mesures s'étaient limitées à cet intervalle de température. Il est possible que la teneur en carbone de nos échantillons (2000 ppm en poids) explique cette différence (voir chapitre IV).

La courbure de la fonction $1/\chi(T)$ ne peut pas s'expliquer simplement par l'existence d'un fort terme de susceptibilité χ_0 indépendant de la température.

Une analyse numérique de $\chi(T)$ sous la forme $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \theta_p}$ n'est valable qu'entre 60 et 550°K : $\chi_0 = 500 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole, $\theta_p = 160^\circ\text{K}$, $p = 2,06 \mu_B$

Il y a des déviations considérables par rapport à cette loi au dessus de 550°K, et il est probable qu'en fait le moment magnétique varie avec la température. La très forte valeur de θ_p (température négative) empêche de déterminer avec précision ce moment magnétique.

Résistivité électrique

Nous donnons figs 17 et 31 les courbes de résistivité mesurées au CEN/FAR $\angle 65, 66, 67 \rceil$ sur des échantillons de UN contenant 9 % de porosité en volume. Ces courbes sont données sans correction de porosité (ce qui pourrait abaisser ρ d'environ 15 %) (voir § II-2-d).

On peut alors écrire à basse température entre 4 et 20°K $\angle 65 \rceil$:

$$\rho (\mu\Omega\text{-cm}) = 7,05 + 0,017 T^2$$

La résistivité croît plus rapidement entre 20°K et T_N (52°K).

La résistivité électrique de UN montre une petite anomalie à la température de Neel $\angle 65, 81 \rceil$ (figure 31) puis continue à croître rapidement avec un coefficient $\frac{d\rho}{dT}$ qui décroît de $63 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$ à 80°K à $14 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$ à 293°K ; $\rho(T)$ est pratiquement linéaire au dessus de 400°K avec un coefficient très faible : $\frac{d\rho}{dT} = 3 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$ $\angle 67 \rceil$. En admettant que l'accroissement de $\rho(T)$ entre 60 et 400°K soit un accroissement de résistivité de désordre de spin (voir § III-5-b), la résistivité magnétique totale estimée est de $186 \mu\Omega\text{-cm}$ alors qu'elle ne vaut que $76 \mu\Omega\text{-cm}$ au point de Neel.

Les mesures publiées récemment par Moore et al $\angle 81 \rceil$ donnent des valeurs absolues nettement plus faible, ce qui tient à ce que leurs échantillons ont une densité voisine de la densité théorique.

- Chaleur spécifique

Elle peut s'écrire sous la forme $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$ (figure 14) entre 1,3 et 10°K.

$$\text{Nos mesures donnent } \begin{cases} \gamma = 49,6 \text{ m J/mole/}^\circ\text{K}^2 \\ \alpha = 0,152 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^4 \end{cases}$$

De γ , on tire : $N(E_F) = 10,55$ états/atome d'uranium/eV/spin.

De α , on tire $\theta_D = 232^\circ \text{ K}$, valeur anormalement basse.

(Des mesures effectuées simultanément aux nôtres par Scarbrough [75] donnent $\gamma = 49,5 \text{ m J/mole/}^\circ\text{K}^2$ et $\theta_D = 257^\circ\text{K}$ sur l'intervalle de température plus restreint : 1,3 - 4,6°K)¹⁾

La vraie température de Debye de UN peut être estimée de deux manières :

- Des mesures de constantes élastiques, on tire $\theta_D = 291^\circ\text{K}$ [82]
- De notre mesure de chaleur spécifique de ThN, on tire $\theta_D = 292^\circ\text{K}$ pour UN en appliquant entre ces deux composés la loi de Lindemann [83] :

$$\frac{A(NV)^{2/3} \theta_D^2}{T_F} = \text{cte} \quad \begin{cases} (A = \text{masse atomique (métal + azote)}) \\ (N = 6,023 \cdot 10^{23}) \\ (V = \text{volume de la maille}) \\ (T_F = \text{température de fusion (}^\circ\text{K)}) \end{cases}$$

(les bandes de liaison étant très semblables dans UN et ThN, cf § I-3, les critères de fusion doivent être les mêmes).

Ces deux estimations étant convergentes, on peut séparer dans αT^3 deux contributions :

- . Une contribution de réseau : $\alpha_1 = 0,077 \text{ m J/mole/}^\circ\text{K}^4$
- . Une contribution complémentaire : $\alpha_2 = 0,075 \text{ m J/mole/}^\circ\text{K}^4$, qui est au moins en partie un terme dû aux ondes de spin antiferromagnétiques. En effet, UN est un vrai antiferromagnétique [9]. La contribution des ondes de spin à la chaleur spéci-

1) Signalons que Scarbrough n'a pas observé de variation des termes α et γ de chaleur spécifique entre 1,3 et 4,6°K après application d'un champ magnétique de 35 KG [75]

que est alors en $\alpha_2 T^3$ si $\frac{\hbar\omega_0}{K_B} \ll T \ll \theta'_N$ (ω_0 fréquence des magnons à $K = 0$, θ'_N de l'ordre de la température de Neel). Nous ne voyons pas le terme exponentiel de chaleur spécifique magnétique qui apparaît quand $T \ll \frac{\hbar\omega_0}{K_B}$: ω_0 est donc faible. L'existence de ce terme implique une déviation à basse température de la valeur de α : c'est ce qui explique peut-être la différence entre nos mesures et celles de Scarbrough ($T < 4,6^\circ\text{K}$).

c. Sesquicarbure d'Uranium U_2C_3

Nos échantillons contenaient 10,6 % de monocarbure UC (teneur évaluée à l'aide des spectres de diffraction X et neutrons sur des poudres). Le paramètre cristallin valait $8,0890 \pm 0,0006 \text{ \AA}$.

La teneur en oxygène dissous était de 200 ppm en poids, celle en azote de 550 ppm.

- Susceptibilité magnétique [130, 149]

Nous avons corrigé nos résultats expérimentaux en tenant compte de la susceptibilité magnétique de 10 % de UC présent dans notre échantillon : nous avons utilisé une formule de type additif : $\chi_{\text{ech}} = 0,106 \chi_{\text{UC}} + 0,894 \chi_{\text{UC}_{1,5}}$ et les mesures de susceptibilité de UC de Bates et Unstead [73].

Nos résultats sont donnés sur la figure 16b, la susceptibilité étant rapportée à un atome-gramme d'uranium (formule " $\text{UC}_{1,5}$ ").

La courbe $\chi(T)$ présente un maximum vers 59°K qui est peut être associé à une transition antiferro-paramagnétique.

Au-dessus de 60°K , la fonction $\chi(T)$ ressemble beaucoup à celle de UN.

$\frac{1}{\chi(T)}$ présente une courbure négative : ce n'est pas une vraie loi de Curie-Weiss; comme pour UN, nous avons cherché à adapter à $\chi(T)$ des formules de type Curie-Weiss :

. Entre 90 et 290°K : $\chi_0 = 0$, $\theta_p = 225^\circ\text{K}$, $p = 2,41 \mu_B$

. Entre 70 et 550°K : $\chi_0 = 400 \cdot 10^{-6}$ uem/mole, $\theta_p = 138^\circ\text{K}$, $p = 1,81 \mu_B$.

. Entre 550 et 1000°K : $\chi_0 = 0$, $\theta_p = 575^\circ\text{K}$, $p = 3,03 \mu_B$.

- Résistivité électrique

Nous avons mesuré la résistivité électrique de $U_2 C_3$ entre 300° et 900°K pour compléter la courbe de basse température donnée par Costa et Lallement [66]. La présence de 10 % de seconde phase UC peut fausser nettement les résultats qui sont donnés figure 17. En effet, $U_2 C_3$ est beaucoup plus résistant que UC, et de plus le rapport $\frac{\rho(U_2 C_3)}{\rho(UC)}$ varie de 20 (à 100°K) à 3 (à 900°K) : il peut donc y avoir une distorsion de la courbe de résistivité de $U_2 C_3$ et non pas un simple effet sur le facteur de forme.

$\rho(T)$ croît fortement en dessous de 60°K, puis s'incurve alors que $\frac{d\rho}{dT}$ décroît régulièrement entre 50 et 900°K. Cela ressemble beaucoup à ce qui a été trouvé pour UN, mais la petite anomalie à la température correspondant au maximum de susceptibilité magnétique n'a pas été observée.

- En conclusion, $U_2 C_3$ est probablement antiferromagnétique en dessous de 60°K, mais cela n'est pas prouvé. Nous discutons ce problème annexe IV, en insistant sur les mesures de diffraction de neutrons effectuées par M. Mériel [37] sur un de nos échantillons.

d. Monocarbure de neptunium $Np C_{0,95}$

Notre échantillon, de formule $Np C_{0,95}$, était monphasé. Le paramètre cristallin valait $5,0026 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Les teneurs en oxygène et azote dissous étaient respectivement de 3000 et de 700 ppm.

- Susceptibilité magnétique [56]

Les valeurs mesurées de $\chi(T)$ sont reportées figure 18 ; elles sont voisines de ce qu'ont trouvé Ross et Lam à la même époque [41].

$Np C_{0,95}$ est ferromagnétique en dessous de 190°K et la susceptibilité passe par un maximum très aigu à 317°K. Des mesures de diffraction de neutrons [85] ont montré que $Np C_{0,95}$ est antiferromagnétique entre 190 et 317°K. Au dessus de 317°K, la

susceptibilité suit bien une loi de Curie-Weiss : $\chi(T) = \frac{C}{T - 225}$, le moment magnétique mesuré étant constant et valant $p = 3,22 \mu_B$ (voir figure 18).

Une analyse en $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$, en supposant que le moment reste constant, n'est compatible avec les résultats expérimentaux que pour $\chi_0 \leq 100 \cdot 10^{-6}$ uem/mole (pour $\chi_0 = 100 \cdot 10^{-6}$ uem/mole, on évalue $\theta_p = 232^\circ K$, $p = 3,11 \mu_B$).

e. Mononitrure de neptunium Np N

Notre échantillon contenait 5 % en poids de $Np O_2$. Le paramètre cristallin de la phase " NpN " obtenue, stoechiométrique, était de $4,8979 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. La densité réelle de l'échantillon obtenu était de 10,51, soit 74 % de la densité théorique.

- Susceptibilité magnétique [56]

Les valeurs mesurées de $\chi(T)$ sont reportées sur la figure 19. Np N est ferromagnétique en dessous d'une température de Curie $T_C = 82^\circ K$. Pour $T > T_C$, $1/\chi(T)$ (fig. 19) n'est pas une droite. Mais nous avons pu interpréter la susceptibilité avec un très bon accord sous la forme $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - 82}$ avec $\chi_0 = 400 \cdot 10^{-6}$ uem/mole et un moment paramagnétique effectif constant : $p = 2,13 \mu_B$. (Ceci compte tenu de la correction de 5 % de teneur en $Np O_2$, antiferromagnétique en dessous de $25^\circ K$, et ayant un moment paramagnétique de $2,95 \mu_B$ [41]).

- Résistivité électrique [56]

Les valeurs mesurées de ρ sont reportées sur la figure 20.

En fait, il faut faire une correction importante, mais difficile à évaluer, de facteur de forme, puisque la densité réelle de l'échantillon ne valait que 74 % de la densité théorique (sans compter l'existence d'inclusion d'oxyde $Np O_2$); le coefficient de correction étant évalué entre $1 - P$ et $1 - 2P$ si P est la porosité en volume (cf § II-2-d), la résistivité réelle de Np N doit être de l'ordre des 2/3 de la résisti-

tivité mesurée sur notre échantillon.

La résistivité résiduelle est très élevée ($84 \mu\Omega\text{-cm}$) ce qui doit être probablement associé à la diffusion des électrons par les nombreux défauts de notre échantillon (et peut-être aussi à des effets magnétiques $\angle 4 \overline{}$).

On observe une anomalie très accentuée au point de Curie, associée à l'apparition d'un terme de résistivité magnétique que nous évaluons à $335 \mu\Omega\text{-cm}$ sur notre courbe, soit environ $200 \mu\Omega\text{-cm}$ si l'on tient compte du facteur de correction. Le léger maximum observé à 84°K peut être dû à de l'ordre local magnétique. Enfin, la résistivité décroît régulièrement de $420 \mu\Omega\text{-cm}$ à 106°K à $378 \mu\Omega\text{-cm}$ à 920°K (soit en moyenne $5 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$). Dans le cas du neptunium, du plutonium $\angle 86 \overline{}$ ainsi que dans celui de certains composés métalliques du plutonium comme $\text{Pu C}_{0,89}$ (voir fig. 20 et $\angle 68 \overline{}$) et $\text{Pu P} \angle 25 \overline{}$, on rencontre ainsi des résistivités relativement élevées, pratiquement indépendantes de la température, ou légèrement décroissantes, probablement associées à l'existence de bandes très étroites chevauchant le niveau de Fermi.

3 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a. Les carbures et nitrures de thorium

Dans un modèle d'électrons libres, la susceptibilité de Pauli de ThN peut être tirée de la mesure de γ . On calcule $\chi_p (\text{Th N}) = 42 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole. Ceci est justement l'ordre de grandeur de la différence entre les susceptibilités magnétiques de Th N conducteur métallique ($35 \cdot 10^{-6}$ uem/mole) et de $\text{Th}_3 \text{N}_4$ isolant électrique $\angle 31 \overline{}$ ($1 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/at.g. de thorium $\angle 78 \overline{}$).

Les modèles de bande du type de ceux appliqués aux nitrures de métaux de transition s'appliquent donc bien au cas de Th N , malgré la présence d'environ 0,5 électrons 5f dans les états de valence ($\S$ I-3-b et tableau IV). Ces états doivent donc être larges et très hybridés aux états d-s-p dans les composés de thorium. Le renforcement de la susceptibilité de Pauli par les effets d'échange ne doit pas être très grand. La susceptibilité de Van Vleck est forte, du même ordre de grandeur que le diamagnétisme

et la susceptibilité de Pauli.

Des conclusions analogues s'appliquent à Th C dont la chaleur spécifique électronique ($\gamma = 2,9 \pm 0,2 \text{ m J/mole } / ^\circ\text{K}^2 \text{ } \overline{[8]}$) et la susceptibilité magnétique ($30.10^{-6} \text{ uem/mole } \overline{[78]}$) sont voisines de celles de Th N.

b. Les carbures et nitrures d'uranium, neptunium, plutonium

De l'ensemble de nos résultats (cf § III-2) et données bibliographiques (annexe III), on peut alors tirer un certain nombre de propriétés caractéristiques des carbures et nitrures d'actinides, qui les différencient nettement des carbures et nitrures de terres rares $\overline{[3, 4]}$: ces propriétés sont indiquées tableau X. Les valeurs numériques des moments magnétiques, du coefficient γ de chaleur spécifique électronique, du nombre F d'électrons f sont données tableau IX.

Dans ce dernier tableau, les moments paramagnétiques P_r et ordonné μ_r correspondent à ceux des ions M^{4+} en présence de champ cristallin octaédrique de charges négatives (voir tableau VI). Nous avons omis le cas de Th C_2 analogue à Th C, Th_3N_4 isolant diamagnétique, U_2N_{3+x} où il y a plusieurs types d'atomes d'uranium et qui est mal connu. Une discussion détaillée des problèmes de l'existence d'antiferromagnétisme dans U_2C_3 est donnée annexe IV.

Trois facteurs peuvent intervenir pour expliquer la différence de comportement entre les carbures et nitrures d'actinides et ceux de terres rares :

- La délocalisation des électrons 5 f (cf ch. I, § 1-2-3) (propriétés 1, 2, 4, 6, 7)
- Les effets de champ cristallin (cf ch. I, § 4) (propriétés 1, 2, 3, 4, 7)
- Un très faible nombre d'électrons de conduction de masse effective normale (propriétés 5, 6).

Composé	γ (mJ/mole/°K ²)	$10^6 \chi_o$ (uem cgs/mole)	p (μ_B)	μ (μ_B)	Ordre magnétique	F	$P_{M^{3+}}$	$P_{M^{4+}}$	P_{Γ}	μ_{Γ}
ThC	2,9	30	0	0	-	0,5	-	0	0	0
ThN	3,12	35	0	0	-	0,6	-	-	-	-
UC	~ 19	795	0	0	-	2,5	-	-	-	-
U ₂ C ₃	~ 40	?	~ 1,8 à 3	?	AF (?) (T < 60°K)	2,5	3,77	3,74	0	0
UC ₂	20,9	1090	0	0	-	2,5	-	-	-	-
UN	49,6	?	~ 2 à 3,2	0,75	AF (T < 52°K)	2,6	-	-	-	-
NpC _{0,95}	?	~ 0	3,22	2,1	F (T < 190°K) AF (190 < T < 320°K)	3,6	2,83	3,82	1,37 à 3,27	1,11 à 2,52 (axe 001)
NpN	?	~ 400	2,13	?	F (T < 82°K)	3,7	-	-	-	-
PuC _{0,90}	~ 30	~ 350	1,40	?	AF (T < 100°K)	4,7	-	-	0	0
Pu ₂ C ₃	?	480	0	0	-	4,7	1,23	2,90	ou	ou
Pu N	?	~ 280	~ 1	?	AF(?) (T < 12°K)	4,8	-	-	2,27	1,62

TABLEAU IX : Moments magnétiques des carbures et nitrures d'actinides

1	Contrairement aux carbures et nitrures de T.R., les moments paramagnétiques effectifs sont très différents de ceux des ions libres M^{3+} et M^{4+} correspondants. Les lois de paramagnétisme ne sont pas toujours de vraies lois de Curie-Weiss.
2	En particulier, UC, UC_2 , Pu_2C_3 ne portent pas de moments magnétiques localisés, alors que U_2C_3 , $PuC_{0,90}$ en portent. Pourtant, on a vu que le nombre d'électrons 5f variait peu entre les différents carbures et nitrures du même métal actinide (§ I-3).
3	UN, U_2C_3 , $PuC_{0,90}$ ont des moments ordonnés très faibles (au contraire de $NpC_{0,95}$), et une très faible anomalie de chaleur spécifique à la transition magnétique.
4	Les chaleurs spécifiques électroniques γT à basse température sont énormes : γ est de l'ordre de $40 \text{ mJ/mole/}^\circ K^2$ dans UN et U_2C_3 antiferromagnétiques, $20 \text{ mJ/mole/}^\circ K^2$ dans UC et UC_2 paramagnétiques. A titre de comparaison, γ vaut 0,5 dans LaN trivalent, 8,3 dans CeN dont la valence est justement comprise entre 3 et 4 [87]. A haute température, les chaleurs spécifiques électroniques de UN et UC sont très inférieures à γT [88] respectivement d'un facteur 7 et d'un facteur 2.
5	Les ordres magnétiques sont simples, contrairement aux composés de T.R.
6	Les résistivités électriques sont souvent anormales au dessus des points d'ordre magnétique : celles de NpN et $PuC_{0,90}$ sont presque indépendantes de la température ; celles de UN et U_2C_3 présentent une forte courbure négative.
7	Les propriétés électroniques (susceptibilité magnétique, résistivité électrique, chaleur spécifique électronique) de UC, UN, U_2C_3 convergent à haute température (voir figures 15, 16, 17). Ceci est cohérent si l'on pense que ces trois composés ont un nombre voisin (2,5) d'électrons 5f et que les facteurs jouant sur l'apparition des moments magnétiques localisés sont de l'ordre de 0,1 eV.

TABLEAU X

Propriétés électroniques des carbures et nitrures d'uranium, neptunium, plutonium

Nous allons discuter plus bas les deux premiers types d'effets.

Le problème crucial est celui de l'absence de moments magnétiques localisés dans UC , UC_2 , Pu_2C_3 : cette absence est - elle gouvernée par la délocalisation des électrons 5f ou par un blocage total dû à l'effet du champ cristallin ?

4 - EFFET DE LA DELOCALISATION DES ELECTRONS 5 f.

Nous avons vu que la délocalisation des électrons 5f se traduisait par l'existence de bandes ou de niveaux liés virtuels larges probablement d'environ 0,5 eV, situés au voisinage du niveau de Fermi, et par l'existence d'un nombre fractionnaire d'électrons 5f par site métallique.

a. Les conditions d'apparition du magnétisme de bande

- Etude à 0°K

Dans le cas d'une bande non orbitalement dégénérée, si on limite l'interaction entre électrons itinérants à un potentiel de répulsion de contact U entre électrons de spins opposés lorsqu'ils sont situés sur le même atome, la condition d'apparition du ferromagnétisme de bande à 0°K est alors (ferromagnétisme de spin pur, condition de Stoner) $\overline{[89]}$:

$$UN(E_F) \geq 1$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi pour un état de spin. On peut étendre la validité de la condition de Stoner pour tenir compte de la dégénérescence orbitale de la bande $\overline{[17]}$, des corrélations entre électrons de spin opposé $\overline{[17]}$, du couplage spin orbite $\overline{[17, 90]}$. Dans ces conditions, la condition de ferromagnétisme à 0°K s'écrit :

$$U_{\text{eff}} N(E_F) \geq 1$$

où U_{eff} est un potentiel d'échange effectif, de l'ordre de 0,1 à 1 eV dans les éléments de transition (alors que $U \simeq 10$ eV).

Si cette condition n'est pas réalisée, la susceptibilité paramagnétique statique s'écrit, en négligeant les termes de Van Vleck :

$$\chi = \frac{\mu_B^2 g^2}{2} \frac{N(E_F)}{1 - U_{\text{eff}} N(E_F)} \quad (1)$$

où g est différent de 2 si l'on tient compte du couplage spin-orbite. La condition de Stoner a été généralisée au cas de l'antiferromagnetisme de bande ; dans une approximation de champ moléculaire, en supposant que l'interaction coulombienne (égale à U_{eff}) est une interaction de contact interatomique, on trouve une condition d'apparition d'ordre antiferromagnétique de vecteur d'onde $\vec{q} \in \overline{91}$:

$$\frac{2 U_{\text{eff}} \chi^0(\vec{q})}{g^2 \mu_B^2} \geq 1 \quad \text{où } \chi^0(\vec{q}) \text{ est la susceptibilité magnétique statique oscillante (de vecteur d'onde } \vec{q}) \text{ du gaz d'électrons sans interactions.}$$

- Etude à température finie

Dans le cas d'un métal paramagnétique à 0°K, la susceptibilité magnétique varie avec la température (généralisation de la formule (1) en supposant U_{eff} indépendant de la température).

Dans le cas d'un métal ferro ou antiferromagnétique à 0°K, on prévoit une température T_C de disparition de l'ordre magnétique et une température T_L de disparition des moments magnétiques localisés $\in \overline{92}$. Pour UN, $U_2 C_3$, Np C, on doit avoir $T_L \gg T_C$ puisque l'on observe des lois de Curie-Weiss approximatives : $K_B T_L$ doit être de l'ordre de U_{eff} (c'est-à-dire de la largeur de bande 5f).

Dans ces composés, comme dans les métaux de transition $\in \overline{93}$, les électrons 5f sont à la fois porteurs de moments magnétiques localisés et porteurs de courant, ce qui se traduit à basse température (cf la chaleur spécifique) par l'existence de deux types d'excitations relativement indépendantes: ondes de spin (destruction de l'ordre magnétique) et excitations à un électron du type Fermi-Dirac (destruction des moments magnétiques localisés).

Dans ces conditions, la loi de susceptibilité magnétique (si l'on fait abstraction du diamagnétisme, du paramagnétisme des bandes de liaison d-s-p et de la contribution de Van Vleck de la bande 5f) passe d'une loi de Curie - Weiss avec moment variable avec la température ($T_C < T < T_L$) à une loi de Pauli au dessus de T_L .

Il nous faut d'ailleurs rappeler que la théorie de Stoner ne décrit pas de manière correcte le désordre de spin pour $T_C < T < T_L$, car elle donne une loi différente de celle de Curie-Weiss à laquelle pourtant obéissent des métaux de transition comme le fer et le nickel [91].

b. Application au cas de U C (non magnétique)

D'après la théorie de Sommerfeld-Bethe (électrons indépendants, [83]), la mesure à B.T. du coefficient γ de chaleur spécifique de U C (tableau IX, [8]) conduit à une densité d'états électroniques au niveau de Fermi de 3,97 états/mole/eV/spin. De cette valeur, on peut déduire un paramagnétisme de Pauli :

$\chi_0 = 2 \mu_B^2 N(E_F) = 253 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole. La susceptibilité magnétique mesurée valant $795 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole [73] et la contribution diamagnétique étant estimée à $-50 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole (cf § III-1-c), on est conduit à admettre l'existence :

- d'un fort terme de Van Vleck, qui peut être de l'ordre ($\approx 500 \cdot 10^{-6}$ uem/mole) de ceux observés dans les composés d'actinides isolants à moment magnétique localisé totalement bloqué par le champ cristallin comme Pu O₂ [49] et Pu Cl₆ [50].

- ou d'un fort facteur de renforcement d'échange, qui peut atteindre 3,4 si $\chi_{VV} \simeq 0$, d'où $U_{\text{eff}} \simeq 0,18$ eV ce qui est l'ordre de grandeur des valeurs trouvées pour V₃ Ga [94], Sc [94], Ce [15], Ce N [36].

Il ne faut pas oublier, de plus, que le couplage spin-orbite modifie fortement U_{eff} et le paramagnétisme de Pauli.

Nous ne disposons pas d'éléments expérimentaux suffisants pour séparer l'effet de ces diverses contributions, d'autant plus que l'effet de l'interaction électron-phonon [94, 95] sur la chaleur spécifique électronique mesurée à basse température paraît très forte : en effet, à 800°K, la chaleur spécifique électronique a chuté d'au moins un facteur 2 par rapport à la valeur γT , alors que la susceptibilité magnétique a très peu varié par rapport à 0°K (baisse de 5 %).

L'analyse de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique montre malgré tout que la largeur totale des bandes 5 f dans UC est très supérieure à ce que donnent tous les calculs de bande par recouvrement d'orbitales ($\simeq 0,5$ eV) (voir § I-2).

En effet, l'existence d'un pic de densité d'états 5 f large de 0,5 ou même 0,92 eV traversant le niveau de Fermi se traduirait par une variation thermique de la susceptibilité magnétique beaucoup plus forte que celle qui est observée expérimentalement (voir fig. 23). Au contraire, la variation thermique de la susceptibilité est voisine de ce que donne une bande 5 f large de 2,5 eV, parabolique, 14 fois dégénérée, occupée par 2,5 électrons 5 f, centrée à 0,5 eV au dessus du niveau de Fermi (fig 23).

Evidemment l'analyse de la susceptibilité et de la chaleur spécifique ne donne de renseignements que sur ce qui se passe autour du niveau de Fermi (disons sur une largeur de quelques dixièmes d'eV) et on ne peut en tirer de largeur de bande 5f. Malgré tout, le découplage des états f par effet du champ cristallin et le couplage spin-orbite étant d'environ 0,5 eV, il est raisonnable de penser que :

L'effet du champ cristallin, du couplage spin-orbite, des hybridations entre orbitales f et d-s-p se traduit par un élargissement (de 0,5 à environ 2,5 eV) des états 5f dans UC; cet élargissement est insuffisant pour provoquer un découplage, mais a pour conséquence une baisse de densité d'états au niveau de Fermi qui suffit à expliquer l'absence de moments magnétiques localisés.

(D'après la condition de Stoner, UC serait magnétique à 0°K si la bande 5f avait une largeur de 0,5 eV et en prenant $U_{\text{eff}} = 0,18$ eV).

Rappelons que pour UC, dans le cas d'une bande 5f découplée par le champ cristallin et le couplage spin-orbite : la bande d'énergie la plus basse sera probablement issue d'un doublet atomique Γ_7 et sera donc pleine ; la bande suivante sera issue d'un quadruplet Γ_8 et coupera le niveau de Fermi (elle contiendra 0,5 électrons 5f) ; les bandes d'énergies supérieures seront vides (voir figure 7).

c. Application au cas de composés magnétiques, en particulier UN

Quand on passe du carbure au nitrure d'une part, de l'uranium au neptunium d'autre part, l'apparition du magnétisme de bande est facilitée (voir § I-3-a), et on observe effectivement l'apparition de moments magnétiques localisés (voir tableau IX). Dans l'approximation de Sommerfeld, la valeur de la chaleur spécifique de UN à B.T. est compatible avec l'existence d'un pic de densité d'états 5f large d'environ 0,2 eV, traversant le niveau de Fermi. Cette largeur calculée justifierait un découplage des états 5f par le champ cristallin, le couplage spin-orbite, et peut-être les corrélations coulombiennes intraatomiques.

Le caractère partiellement ionique du nitrure peut expliquer le rétrécissement des bandes 5f quand on passe du carbure au nitrure : en particulier l'anion azote a tendance à empêcher les transferts d'électrons 5f d'un site uranium à un autre. Ce mécanisme ne peut par contre être invoqué pour expliquer l'apparition d'antiferromagnétisme dans U_2C_3 .

Les intégrales de Slater F_0 et F_2 ne varient pas de plus de 10 % quand on passe de U^{3+} à U^{4+} ou Np^{3+} [16, 38]. U_{eff} ne doit donc guère varier entre UC et UN, et c'est essentiellement la variation de densité d'états au niveau de Fermi qui doit expliquer l'apparition de magnétisme dans un modèle de bande appliquée à UN. En conservant la valeur $U_{eff} = 0,18$ eV estimée pour UC, on remarque que la condition de Stoner d'apparition du ferromagnétisme est largement remplie pour UN (qui est d'ailleurs antiferromagnétique).

Nous ne pouvons faire qu'un certain nombre de remarques supplémentaires relatives à l'effet de la délocalisation des électrons 5f sur les propriétés électroniques de UN (et des autres composés magnétiques d'actinides) :

1/ Dans les métaux de transition, comme pour UN et U_2C_3 , on rencontre systématiquement un moment magnétique ordonné plus faible que le moment désordonné (pour le nickel : $p = 0,60 \mu_B$ à 4°K, $1 \mu_B$ à haute température ; pour $ZrZn_2$: 0,18 et $2 \mu_B$ respectivement [91]).

2/ Le comportement de UN et $U_2 C_3$ à la transition magnétique présente une certaine ressemblance avec celui du chrome :

• l'entropie à la transition est très faible ; si on l'estime égale à $R \log (2J + 1)$, on trouve $J = 1/200$ pour le chrome $\overline{\angle 91}$, $1/10$ pour UN $\overline{\angle 96}$; pour $U_2 C_3$, l'anomalie de chaleur spécifique n'a pas pu être décelée.

• l'anomalie de résistivité de UN à 52°K ressemble d'ailleurs beaucoup à celle du chrome à sa température de Neel $\overline{\angle 97}$.

Malgré tout, nous ne pensons pas qu'il y ait analogie physique profonde : dans UN, les moments magnétiques sont bien localisés sur les atomes de métal $\overline{\angle 9}$, la structure magnétique ordonnée ressemble plutôt à celle de composés ioniques $\overline{\angle 9}$, et la loi de paramagnétisme à haute température est voisine d'une loi de Curie-Weiss, ce qui semble prouver que les moments magnétiques ne disparaissent pas à la température de Neel comme dans le chrome.

3/ Les composés antiferromagnétiques UN et $U_2 C_3$ présentent systématiquement une chaleur spécifique électronique B.T. supérieure à celle des composés paramagnétiques UC et UC_2 . Ceci est assez surprenant : on s'attendrait, au contraire, à ce que par suite du découplage par l'échange, la densité d'états f soit plus basse dans les composés ferro ou antiferromagnétiques que dans les composés paramagnétiques. Il nous faut probablement invoquer de forts couplages avec les fluctuations de spin qui augmentent la masse effective électronique observée en chaleur spécifique :

. Couplage avec les ondes de spin antiferromagnétiques (fluctuations transversales avec conservation de la longueur des moments magnétiques) à condition qu'elles présentent des excitations à très faible énergie ; nous avons vu que cela est possible pour UN, puisque nous n'avons pas pu déceler de terme exponentiel dans la chaleur spécifique d'ondes de spin qui est de la forme $\alpha_2 T^3$ pour $T > 1,2^\circ K$ (cf § III-2-b), ce qui correspond à une courbe de dispersion $\omega = \lambda K$ analogue à celle des phonons acoustiques. Cet effet doit disparaître à $T > T_N$.

Nous ne pouvons pas non plus éliminer l'existence possible de fluctuations faisant intervenir une variation de la longueur des moments magnétiques, c'est-à-dire du même type que les paramagnons observés dans les métaux paramagnétiques à forte interaction d'échange. En effet UN (ainsi que $U_2 C_3$) est proche de la condition de disparition du magnétisme de bande. Au voisinage d'une instabilité ferromagnétique, la courbe de dispersion des paramagnons est du type $\omega = \lambda K \sqrt{17}$ et peut conduire, comme les phonons acoustiques, à un fort renforcement de la masse effective électronique observée en chaleur spécifique $\sqrt{98}$. Ce type d'effet, observé également dans le composé antiferromagnétique $Cr B_2 \sqrt{99}$, doit disparaître au dessus d'une température critique T'_N (qui peut être supérieure à T_N) $\sqrt{98}$. L'existence de ce type de fluctuation magnétique dans UN sera confirmée par l'étude de la solution solide $U(C_{1-x} N_x)$ (cf § IV-4-d)

4/ Dans une description de magnétisme de bande, la convergence à haute température ($T > 1000^\circ K$) entre les propriétés électroniques de UN, $U_2 C_3$, UC, peut être liée :

- A la destruction des moments magnétiques dans UN et $U_2 C_3$ ($T > T_L$),
- A la destruction des effets de renforcement de la masse effective électronique par les couplages électron-phonon et électron -électron ,
- A l'approche de la température de dégénérescence des pics de densité d'états 5f , la densité d'états effective étant une moyenne (dans un intervalle thermique $2 K_B T$) de ce qui se passe autour du niveau de Fermi.

5/ La résistivité électrique de UN croît en T^2 à basse température ($T < 20^\circ K$) ; les mécanismes prédominants sont probablement les collisions électron-électron $\sqrt{97}$, en particulier la diffusion des électrons de conduction par les fluctuations de spin $\sqrt{100}$.

6/ Il y a probablement une contribution de la bande de liaison d-s-p au moment magnétique localisé (polarisation induite).

7/ La forte courbure négative de la résistivité de UN (entre T_N et $400^\circ K$) ne correspond pas du tout à ce que donnerait de l'ordre magnétique à courte distance (voir les courbes données par de Gennes et Friedel $\sqrt{101}$). La décroissance de la pente $\frac{d\rho}{dT}$

peut être liée à la décroissance de la densité d'états effective des électrons f (voir la chaleur spécifique) dans un "modèle à deux bandes" .

V - EFFETS DU CHAMP CRISTALLIN.

a. Généralités

Le comportement de UC , UN , U_2C_3 , UC_2 relève probablement de la théorie du magnétisme de bandes. Dans ces composés, nous avons d'ailleurs estimé le nombre d'électrons $5f$ égal à 2,5 par atome d'uranium. Malgré tout, ces électrons f sont suffisamment bien localisés pour que transparaissent dans leurs propriétés des effets liés au magnétisme d'une configuration $5f^2$ soumise à un champ cristallin octaédrique de l'ordre de 0,1 eV.

Nous avons vu en effet (tableau IX) qu'en l'absence de champ d'échange interatomique, le moment magnétique d'une configuration $5f^2$ est complètement bloqué à basse température par un champ électrostatique octaédrique de charges négatives, comme dans $PuF_6 \angle \overline{50} \overline{}$. Cette explication avait déjà été invoquée par divers auteurs $\angle \overline{74} \overline{}$, $\angle \overline{79} \overline{}$ pour expliquer l'absence de moments magnétiques localisés dans UC . Dans le cas de UN , un fort champ d'échange interatomique peut stabiliser un moment magnétique à 0°K $\angle \overline{102} \overline{}$. Dans UC_2 et U_2C_3 (figure 1) l'environnement de chaque atome d'uranium n'est plus cubique, mais tétragonal pour UC_2 (groupe ponctuel D_{4h}) et rhomboédrique pour U_2C_3 (groupe ponctuel C_3 , bien que la maille soit cubique) : aussi le niveau fondamental $J = 4$ (9 fois dégénéré) de l'ion U^{4+} est décomposé en respectivement 7 et 6 niveaux (au lieu de 4 dans le cas cubique) $\angle \overline{43} \overline{}$; malgré tout dans ces deux cas, on peut observer un blocage total du moment magnétique par le champ cristallin (cas expérimental de UC_2) ou un moment magnétique localisé (cas de U_2C_3).

On observera alors dans tous ces composés une apparition thermique progressive de moments magnétiques : modifications à la loi de Curie-Weiss, valeur anormale de l'entropie à la transition magnétique (si elle existe), anomalies de Schottky

en chaleur spécifique, croissance en fonction de T de la résistivité de désordre magnétique, convergence de toutes les propriétés physiques à haute température ($k_B T >$ effets de champ cristallin et de champ moléculaire).

Si l'on admet que du thorium au plutonium, les carbures et nitrures d'actinides contiennent un nombre d'électrons 5f localisés correspondant à une valence + 4, on comprend que seuls les composés d'uranium, de plutonium ($Pu_2 C_3$) et de thorium, puissent ne pas posséder de moments magnétiques localisés. (On ne pourrait absolument pas expliquer ce fait en admettant que ces composés soient trivalents comme leurs homologues lanthanides). Cette analyse devrait être confirmée par l'étude systématique des composés de neptunium et de protactinium.

Enfin, remarquons que si l'on ne tient pas compte d'effets de champ cristallin, la présence de moments magnétiques localisés dans $U_2 C_3$ est d'autant plus surprenante que :

- ce composé présente des distances métal-métal ($3,35 \text{ \AA}$) plus faibles que UC et UC_2 ($\simeq 3,52 \text{ \AA}$) (tableau XV).
- $Pu_2 C_3$ ne présente pas de moments magnétiques, alors que les états 5f sont mieux localisés et plus stables dans les composés de plutonium que dans les composés d'uranium.

b. Etude numérique de UN

Dans les hypothèses précédentes, l'existence d'un moment magnétique ordonné à 0°K dans UN conduit à admettre que la distance en énergie E (dans l'état paramagnétique) entre le niveau fondamental non-magnétique Γ_1 et le premier niveau excité (porteur de moment magnétique) est de l'ordre de grandeur du champ d'échange, c'est-à-dire de la température de Neel ($\simeq 0,01 \text{ eV}$).

Deux différents mécanismes peuvent alors expliquer l'existence d'un moment ordonné à 0°K :

- . Le moment ordonné à 0°K peut être celui de Γ_5 ($2,07 \mu_B$) (cf tableau VI et fig 10)

si la levée de dégénérescence de Γ_5 par le champ d'échange amène un des niveaux de Γ_5 à une énergie inférieure à celle de Γ_1 (voir fig. 24a), mécanisme invoqué par Blume pour expliquer la transition magnétique de première espèce de UO_2 $\overline{103}$ (Γ_1 et Γ_5 ne sont pas couplés par le champ moléculaire).

. Le moment ordonné à 0°K peut être le moment induit dans Γ_1 par le couplage entre Γ_1 et Γ_4 par le champ moléculaire, mécanisme analogue à celui proposé par Van Vleck pour expliquer un possible ferromagnétisme de l'euprium trivalent $\overline{104}$ (fig. 24 b).

Grunzweig-Genossar et al $\overline{102}$ ont montré que dans le cas d'un champ cristallin octaédrique de charges négatives, seul le second mécanisme est possible. Γ_1 reste niveau fondamental quelque soit le champ d'échange appliqué à tout le multiplet $J = 4$. D'ailleurs le moment magnétique ordonné observé de UN est très éloigné de celui de Γ_5 . Enfin, nous montrerons que seul le second mécanisme permet d'obtenir un saut de chaleur spécifique aussi petit que l'on veut à la transition magnétique.

Dans nos calculs relatifs au domaine d'ordre magnétique de UN, nous négligeons l'action des niveaux autres que Γ_1 et Γ_4 ; les autres niveaux (Γ_3 , Γ_5) sont supposés se trouver à des températures supérieures. D'ailleurs, supposer que Γ_5 se trouve à une énergie inférieure à Γ_4 conduit à calculer un maximum de susceptibilité dans le domaine paramagnétique, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Nous travaillons donc sur un espace vectoriel à 4 dimensions, dont une base est fournie par les fonctions d'onde $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_4^0\rangle, |\Gamma_4^+\rangle, |\Gamma_4^-\rangle$, fonctions propres de H_{CC} hamiltonien total du cristal en l'absence de champ d'échange.

- Courbe d'aimantation à 0°K

L'hamiltonien de champ moléculaire est $H_{CM} = \mu_z H_{mol}$ (H_{mol} : champ magnétique d'échange, parallèle à l'axe 001, d'après la structure magnétique donnée par Curry $\overline{9}$).

On pose $V = \langle \Gamma_1 | \mu_z | \Gamma_4^0 \rangle$, et on calcule par la méthode du déterminant séculaire les fonctions propres de $H_{CC} + H_{CM}$. Ce sont :

$$|\Gamma_4^-\rangle, |\Gamma_4^+\rangle, |\Gamma_1'\rangle = a_1 |\Gamma_1\rangle + a_2 |\Gamma_4^0\rangle, |\Gamma_4'^0\rangle = b_1 |\Gamma_1\rangle + b_2 |\Gamma_4^0\rangle$$

En l'absence de champ moléculaire, les énergies de Γ_1 et Γ_4 sont respectivement 0 et ΔE . En présence de champ moléculaire, on calcule les caractéristiques du niveau $|\Gamma_1'\rangle$:

$$\begin{aligned} \text{Energie} \quad E_1' &= \frac{\Delta E - \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2}}{2} \\ \text{Coefficients de } |\Gamma_1'\rangle \text{ (normalisée)} \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} &= \frac{\begin{pmatrix} \Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2} \\ -2 V H_{\text{mol}} \end{pmatrix}}{\sqrt{2 \Delta E^2 + 8 V^2 H_{\text{mol}}^2 + 2 \Delta E \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2}}} \end{aligned}$$

L'aimantation par atome d'uranium, en fonction du champ H_{mol} , vaut :

$$M = 2 a_1 a_2 V H_{\text{mol}} = \frac{2 V^2 H_{\text{mol}}}{\sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2}} H_{\text{mol}}$$

Compte tenu de $V = 2,134 \mu_B$, on trouve

$$M = \frac{2,134 Y}{\sqrt{1 + Y^2}} \quad \text{en magnetons de Bohr avec } Y = 4,268 \frac{\mu_B H_{\text{mol}}}{\Delta E}$$

Nous avons reproduit figure 25 la courbe $M(Y)$: l'aimantation à saturation vaut $2,134 \mu_B$, la pente à l'origine est $M \simeq 2,134 Y$.

Le moment magnétique en l'absence de champ extérieur est donné par l'intersection de la courbe $M(Y)$ avec la droite $H_{\text{mol}} = N \lambda M(Y) \mu_B$ (λ : constante de champ moléculaire dans l'état antiferromagnétique) soit $M(Y) = \frac{E}{2 V \lambda N \mu_B} Y$,

Puisque ce moment vaut $M(Y) = 0,75 \mu_B \sqrt{9}$, on en déduit la valeur du rapport $\frac{\Delta E}{\lambda} = 3,2$.

Enfin, remarquons que puisque $E'_1 < 0$, la solution magnétique à 0°K est une solution énergétiquement stable.

- Aimantation à température finie

$$\text{On pose } X = \frac{\Delta E}{K_B T}, \quad Z = \frac{\mu_B H_{\text{mol}}}{K_B T}$$

Les énergies des quatre niveaux sont :

$$\begin{aligned} E(\Gamma_1) &= \frac{\Delta E - \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2}}{2}, & E(\Gamma_4^0) &= \frac{\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_{\text{mol}}^2}}{2} \\ E(\Gamma_4^+) &= \Delta E + 0,41 \mu_B H_{\text{mol}}, & E(\Gamma_4^-) &= \Delta E - 0,41 \mu_B H_{\text{mol}} \end{aligned}$$

A la température T et en présence du champ H_{mol} , l'aimantation s'écrit :

$$M = 0,82 e^{-X} \text{sh}(0,41 Z) + \frac{18,216 Z}{\sqrt{X^2 + 18,216 Z^2}} e^{-\frac{X}{2}} \text{sh}\left(\frac{\sqrt{X^2 + 18,216 Z^2}}{2}\right)$$

L'aimantation à saturation est toujours $2,134 \mu_B$.

L'aimantation à la température T en l'absence de champ magnétique extérieur (il y a seulement le champ moléculaire), est donnée par l'intersection de la courbe $M(X, Z)$ avec la droite $M = \frac{2,668 T}{\lambda} Z$

La température de Neel est obtenue en écrivant que cette droite est confondue avec la tangente à l'origine de la courbe d'aimantation précédente (X fixé, M fonction de Z) ; à faible champ magnétique, au premier ordre en Z, cette courbe d'aimantation s'écrit :

$$M = \frac{0,3362 e^{-X} + \frac{9,108 (1 - e^{-X})}{X}}{1 + 3 e^{-X}} Z$$

La connaissance expérimentale de la température de Neel de UN (52°K), nous donne une équation en X :

$$0,3362 X e^{-X} - 34,7208 e^{-X} + 0,5704 = 0, \text{ de solution } X = 4,07 .$$

On en déduit finalement le gap ΔE entre Γ_1 et Γ_4 : $\Delta E = 210^\circ K$ et la constante de champ moléculaire : $\lambda = 66$ cgs. (Ces deux grandeurs sont déduites de deux paramètres expérimentaux : le moment magnétique ordonné et la température de Neel).

- Calcul de l'aimantation, de l'énergie, de la chaleur spécifique

Connaissant les paramètres ΔE et λ , on peut pour chaque température T calculer l'aimantation : intersection de la courbe $M_X(Z)$ et de la droite $M = \frac{2,668 T}{\lambda} Z$. On connaît alors le champ moléculaire, d'où les énergies des 4 niveaux, et l'énergie moyenne du système par la formule de Maxwell-Boltzmann. Ceci nous a permis enfin de calculer la chaleur spécifique du système ; pour $T > T_N$, cette chaleur spécifique est donnée par la formule de Schottky :

$$C_v(T) = N \frac{(\Delta E)^2}{K_B T^2} \frac{3 \exp(-\Delta E/K_B T)}{(1 + 3 \exp(-\Delta E/K_B T))^2} \quad \text{si l'on néglige l'ordre à courte distance.}$$

Nous donnons fig. 26 la chaleur spécifique magnétique calculée dans notre modèle et dans l'approximation du champ moléculaire. Le saut calculé de chaleur spécifique à la transition est de 1,47 cal/mole/°K. C'est l'ordre de grandeur de ce qui est observé sur UN ($\simeq 0,5$ cal/mole/°K d'après Westrum [96]). En effet, le saut de chaleur spécifique serait de l'ordre de 12 cal/mole/°K si $\Delta E \ll T_N$ (toute l'entropie de désordre est comprise en dessous de la température de Neel) ; nous avons également représenté fig. 26 la chaleur spécifique magnétique de l'ensemble $\Gamma_1 - \Gamma_4$ avec $\Delta E = 5,25^\circ K$, et $T_N = 52^\circ K$ (on est alors conduit à $\lambda = 57,1$ cgs,

et un moment ordonné de l'ordre de $2 \mu_B$).

Au point de vue entropie, l'entropie de désordre total du multiplet $\Gamma_1 - \Gamma_4$ à haute température est $R \log 4 = 2,75 \text{ cal/mole/}^\circ\text{K}$; à la transition magnétique, notre modèle donne une entropie de $0,82 \text{ cal/mole/}^\circ\text{K}$; mais ce qu'il nous faut comparer avec les résultats de Westrum [96], c'est l'aire du pic de chaleur spécifique à la transition (en hachuré sur la figure) soit environ $0,30 \text{ cal/mole/}^\circ\text{K}$. Westrum trouve $0,17 \text{ cal/mole/}^\circ\text{K}$ en négligeant toute contribution d'onde de spin ($T < 30^\circ\text{K}$) ou de haute température ($T > T_N$). Ce modèle de champ cristallin nous permet donc d'expliquer la faible anomalie de chaleur spécifique à la transition magnétique de UN. On peut faire tendre continument le saut de chaleur spécifique à la transition vers 0, si on augmente le rapport $\frac{\Delta E}{\mu_B H_{\text{mol}}}$. Ce modèle laisse prévoir une forte anomalie de Schottky à $T > T_N$.

- Application aux propriétés paramagnétiques de UN -

Le modèle présenté ci-dessus respecte l'ordre de grandeur de la susceptibilité magnétique (les erreurs sont de l'ordre de 15 %). La courbure de $1/\chi(T)$ se fait dans le sens observé expérimentalement (augmentation thermique du moment magnétique).

Les écarts peuvent être dus à la simplicité exagérée des approximations effectuées: on néglige les effets de bande en particulier. Mais même dans le cas d'une configuration $5f^2$ soumise à un effet de champ cristallin de quelques centaines de degrés Kelvin, les propriétés paramagnétiques font intervenir les autres niveaux excités Γ_3 et Γ_5 (voir fig.10) que nous avons négligé à basse température puisqu'ils n'étaient pas couplés au fondamental Γ_1 par le champ moléculaire. Nous ne connaissons d'ailleurs pas la position de ces niveaux car le champ cristallin est suffisamment fort pour mélanger entre eux les multiplets de l'ion libre.

Rappelons qu'il est normal que dans un antiferromagnétique comme UN T_N soit très différent de θ_p , c'est à dire que les constantes de champ moléculaire dans l'état paramagnétique et dans l'état antiferromagnétique soient différentes. L'explication d'un ordre antiferromagnétique à deux sous-réseaux du genre de celui de UN nécessite l'utilisation d'au moins deux intégrales d'échange n_1 et n_2 correspondant

respectivement aux interactions entre premiers et seconds voisins $\angle 105^\circ$.

Dans ces conditions, si $\vec{\mu}_A$ et $\vec{\mu}_B$ sont les moments magnétiques ordonnés correspondant aux deux sous-réseaux A et B (voir figure 22), le champ moléculaire en un point A de la structure magnétique s'écrit :

$$\vec{H}_{\text{mol}}^A = -4 n_1 \vec{\mu}_A - 8 n_1 \vec{\mu}_B - 6 n_2 \vec{\mu}_A$$

On trouve alors :

- ($\lambda = 4 n_1 - 6 n_2$ (constante d'échange antiferromagnétique)
- ($\nu = 12 n_1 + 6 n_2$ (constante d'échange paramagnétique)
- ($\theta_p = (12 n_1 + 6 n_2) C(T)$, $T_N = (4 n_1 - 6 n_2) C(T)$
- (où $C(T)$ est la constante de Curie à la température T
- ($\chi(T_N) = \frac{1}{16 n_1}$
- (

Au point de vue ordre de grandeur : de $4 n_1 - 6 n_2 = 66 \text{ cgs}$, $\chi(T_N) = \frac{1}{16 n_1} \simeq 3000 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$ on tire $n_1 \simeq 20 \text{ cgs}$, $n_2 \simeq 2 \text{ cgs}$, $\theta_p \simeq 252 \text{ C (T)} \simeq 200^\circ \text{K}$ au voisinage de la transition magnétique ($\theta_p \simeq 4 T_N$).

Dans la théorie du champ moléculaire, cette structure antiferromagnétique n'est la plus stable que si l'intégrale d'échange n_2 est ferromagnétique (< 0) $\angle 105^\circ$. Mais des effets d'anisotropie peuvent stabiliser cette structure.

Enfin, faisons remarquer qu'avec les valeurs calculées ci-dessus des intégrales d'échange, la constante de Curie $C(T)$ doit croître d'environ 0,8 cgs à 52°K à $1,75 (U^{4+}, J = 4)$ à très haute température.

- Application à la résistivité de désordre magnétique

La résistivité de UN croît fortement entre 60 et 300°K , avec une forte courbure négative. Ceci est le comportement inverse de ce que l'on attendrait de l'effet des corrélations entre spins (ordre à courte distance) qui conduisent à un maximum de résistivité à $T = T_N$ et une décroissance pour $T > T_N$ $\angle 101^\circ$.

Au contraire, on peut l'interpréter comme une augmentation thermique de la résistivité magnétique, associée aux effets de champ cristallin :

- les ions uranium sont répartis entre les différents états $\Gamma_1, \Gamma_4, \dots$ suivant la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann ; leurs sections efficaces dans la diffusion élastique des électrons seront différentes dans ces différents états ; on observera donc une variation thermique de la section efficace totale et de la résistivité électrique.
- il peut y avoir diffusion inélastique des électrons de conduction par des ions uranium, ces derniers passant d'un sous-niveau à un autre.

Dans le cas d'une interaction coulombienne (de la forme $e^2/r \exp(-\frac{|r|}{a})$) entre électrons de conduction et électrons 4f, l'étude numérique a été effectuée par Elliott [150] pour un ion à deux niveaux distants en énergie de ΔE : la variation thermique de ces deux termes de résistivité est alors de la forme :

$$\rho(T) = A / \chi^2 \left(\frac{\Delta E}{2 K_B T} \right)$$

et ressemble d'ailleurs à la courbe $\rho(T)$ observée expérimentalement sur UN. Elle se sature à haute température ($K_B T \gg \Delta E$, $\rho \simeq A$).

Il serait intéressant de faire l'étude théorique avec une interaction d'échange entre électrons de conduction et moments localisés, pour connaître la dépendance thermique de la résistivité de désordre de spin en présence d'effets de champ cristallin (dans le modèle de de Gennes [101], la résistivité de désordre de spin est proportionnelle à la valeur moyenne thermique du spin $\langle S^2 \rangle_T$ ou du moment magnétique total $\langle J^2 \rangle_T$).

c. Cas de UC

Nous avons vu (§ III-4-b) que le paramagnétisme de Van Vleck est au maximum égal à $600 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole.

Si on se limite au multiplet $J = 4$ de la configuration $5f^2$, on a vu que le champ magnétique extérieur ne couple à $|\Gamma_1\rangle$ que $|\Gamma_4^\circ\rangle$, et on en déduit :

$$\chi(0^\circ\text{K}) = 2N \frac{|\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_4^\circ \rangle|^2}{\Delta E} g_J^2 \mu_B^2$$

De $\chi \leq 600 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole, $g_J \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_4^\circ \rangle = 2,134$

on trouve $\Delta E \geq 5690^\circ\text{K}.$

Le champ cristallin est donc suffisamment fort pour mélanger entre eux les différents multiplets ($J = 4, J = 5$, etc ...) de la configuration $5f^2$.

En fait, on ne peut faire d'analyse à haute température, car on ne peut séparer les variations thermiques des contributions de Pauli et Van Vleck. On peut noter toutefois que l'apparition d'une petite résistivité de désordre magnétique se produirait probablement à une température trop élevée pour expliquer la courbure de résistivité observée entre 500 et 1000°K.

CHAPITRE IV

ETUDE DES CARBONITRURES D'URANIUM $U(C_{1-x}N_x)$

1 - GENERALITES.

Nous avons vu que UC présente un paramagnétisme indépendant de la température alors que UN est antiferromagnétique en dessous de 52 °K, différence qui peut être expliquée aussi bien par un modèle d'électrons 5f localisés (cf § III-5) que par un modèle d'électrons 5f itinérants (§ III-4) . Pourtant, nous avons vu que le nombre d'électrons 5f varie peu entre UC et UN, qu'il soit voisin de 2,5 (comme nous l'avons estimé § I-3) ou de 2,0 $\overline{54}$. Ce dernier point prouve incidemment qu'un modèle de bande 5f rigide ne s'applique absolument pas à ces composés. L'existence d'une solution solide complète entre UC et UN est clairement prouvée, du moins à l'échelle du domaine de cohérence des rayons X $\overline{25, 106, 107}$. Les spectres de poudres (rayons X : Debye Scherrer, goniomètre) ne montrent pas d'effet d'ordre à grande distance entre les atomes de carbone et d'azote.

Les mesures de constantes élastiques $\overline{33, 34}$ et de température de fusion $\overline{35}$ montrent clairement un maximum d'énergie de cohésion de la solution solide $U(C_{1-x}N_x)$ aux alentours de la composition $x = 0,80$; nous avons relié ce maximum (§ I-3-c) à un remplissage optimum de la partie liante de la bande de liaison 6d - 2p.

L'étude des propriétés électroniques de la solution solide $U(C_{1-x}N_x)$ devait nous permettre :

- d'étudier les moments magnétiques localisés en l'absence de couplage et en particulier de vérifier si l'existence de moments localisés à 0°K est liée directement à l'existence d'un champ d'échange interatomique (comme cela a été suggéré en particulier par le modèle présenté § III-5) ;
- d'étudier la corrélation entre la chaleur spécifique électronique et la présence de moments magnétiques et d'ordre à grande distance.

2 - CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS.

a. Composition des échantillons

L'analyse chimique de l'uranium utilisé a été donnée tableau VII (§ II-1-b) . La contamination en fer ou cobalt lors du broyage (§ II-1-a) était faible : les mesures de susceptibilité magnétique n'ont montré aucune dépendance en $\frac{1}{T}$ à basse température (sauf un lot contaminé en terres rares) et nous n'avons trouvé une légère dépendance de la susceptibilité en fonction du champ magnétique que pour les échantillons de teneur en azote $x \leq 0,40$.

Nos échantillons étaient toujours monophasés, l'oxygène se trouvant dissous dans le réseau. Les teneurs en carbone et oxygène de certains de nos échantillons (après analyse chimique) sont données tableau XI, ainsi que les compositions visées et les formules chimiques des composés obtenus qui peuvent se mettre sous la forme $U(C_{1-x-y}N_xO_y)$ (car les échantillons fabriqués par notre méthode sont stoechiométriques $\angle 120^\circ$).

On vérifie que y est faible ($\simeq 0,01$) et que les compositions visées et obtenues sont voisines tant que $x \leq 0,80$ (l'oxygène et le carbone de pollution, en quantités voisines s'éliminent lors du frittage sous forme de CO). Par contre, les pollutions en oxygène et carbone sont plus importantes pour les échantillons riches en

azote : par exemple, pour une teneur visée de 2400 ppm poids en carbone, l'analyse chimique a révélé une teneur finale de l'ordre de 4500 ppm. (La cinétique d'élimination de CO est sans doute trop lente dans ce cas, la quantité totale de carbone dans l'échantillon étant faible).

b. Paramètres cristallins

Ils sont donnés également sur le tableau XI. La courbe de paramètre a (figure 11) en fonction de la composition est voisine de celle d'Anselin $\angle 64 \angle$ à ceci près que nous avons corrigé les valeurs au voisinage de UN pour tenir compte des déplacements de composition en carbone (l'abscisse est graduée en % de $\frac{N+O}{C+N+O}$ (atomique)).

c. Fluctuations de composition

L'analyse précise des raies (531) et $\begin{pmatrix} 600 \\ 442 \end{pmatrix}$ des spectres de rayons X (enregistrés au goniomètre Philips sur poudres) de certains échantillons de carbonitrides montre un élargissement de ces raies par rapport à celles du monocarbure UC, qui sont très fines et même par rapport à celles de UN (fig. 27). On observe alors en particulier un dédoublement imparfait des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre.

Cet élargissement n'est sans doute pas associé à la taille des grains, qui, voisine de 10μ , ne varie guère dans la solution solide : un effet de ce type n'est important que si la taille des particules est inférieure à $3000 \text{ \AA}$ $\angle 108 \angle$. L'effet de la distorsion du réseau dans la solution est probablement peu important puisque l'échantillon de composition $x = 0,20$ ne montre pas d'élargissement de raies. Cet élargissement est donc dû :

- ou bien aux fluctuations de concentration à l'intérieur de chaque grain, fluctuations associées à une diffusion incomplète ;
- ou bien à des effets de corrélation entre atomes de carbone et d'azote, la répartition de ces atomes n'obéissant pas à une simple répartition statistique ;
- ou bien à des effets parasites (oxygène par exemple) qui expliqueraient en particulier

que les raies de UN soient toujours plus larges que celles de UC.

Dans la première hypothèse, nous avons mesuré l'élargissement de la raie (531) à mi-hauteur pour chacun de nos échantillons et avons traduit cet élargissement en gradient de paramètre donc de concentration (à l'aide de la courbe de la figure 11). Pour chaque échantillon, nous avons donné deux valeurs des gradients de concentration, obtenus en supposant que la largeur de raie en l'absence de fluctuations est celle de U ($C_{0,80} N_{0,20}$) (qui est même plus fine que celle de UC), ou suit une loi de Vegard entre U ($C_{0,80} N_{0,20}$) et UN. Les gradients de concentration Δx obtenus sont donnés tableau XI: ils sont de l'ordre de $\pm 1 \%$ pour $x < 0,50$ et $x > 0,85$, et de l'ordre de $\pm 3 \%$ pour $0,50 < x < 0,85$.

L'ensemble de nos échantillons peut donc être séparé en deux catégories :

- . ceux dont la composition en azote est $x < 0,50$ ou $x > 0,85$, qui correspondraient à une solution solide désordonnée où on pourra parler d'un atome fictif "moyen" d'uranium.
- . ceux qui correspondent à $0,85 > x > 0,50$, où les effets de fluctuations de concentration sont beaucoup plus importants.

Ce découpage sera confirmé par les mesures de propriétés physiques ; l'effet des fluctuations de concentration sur ces propriétés sera discuté plus bas.

Pour éliminer les fluctuations de concentration associées à une diffusion imparfaite, il aurait fallu pouvoir recuire nos échantillons à très haute température (2000°C) : les carbonitrides d'uranium se dissociant sous vide au dessus de 1700°C , il fallait pouvoir opérer sous pression partielle d'azote, ce que nous ne pouvions pas faire avec les installations dont nous disposions au CEN/FAR.

Signalons que les fluctuations de concentration dans nos échantillons sont suffisamment faibles pour nous permettre d'observer une température de Neel parfaitement définie sur l'échantillon U($C_{0,09} N_{0,91}$).

Composition visée $x = \frac{N}{C+N}$	Teneur en oxygène (ppm poids)	Teneur en carbone (ppm poids)	Composition obtenue	$a(\text{\AA})$	Δx	Mesures effectuées
0,20	230	37 800	U (C _{0,789} N _{0,207} O _{0,004})	4,951 ⁰	0	Cv
0,40	170	28 400	U (C _{0,594} N _{0,403} O _{0,003})	4,938 ⁵	±1,7 % ou 1,2 %	Cv
0,60	320	19 400	U (C _{0,406} N _{0,589} O _{0,005})	4,923 ⁵	±4,8 % ou 3,9 %	Cv
0,80	530	8795	U (C _{0,184} N _{0,808} O _{0,008})	4,907 ⁵	±3,0 % ou 2,1 %	Cv
0,80		9630	U (C _{0,202} (N + O) _{0,798})	4,908 ⁰		χ, ρ
0,85				4,903 ⁰	±3,0 % ou 2,0 %	χ, ρ
0,90		5825	U (C _{0,122} (N + O) _{0,878})	4,899 ⁵		χ, ρ
0,96	2700	6190	U (C _{0,13} N _{0,83} O _{0,04})	4,902 ⁷	±1,2 % ou 0 %	Cv
0,95	2700	5940	U (C _{0,125} N _{0,835} O _{0,04})	4,901 ¹	±2,6 % ou 1,3 %	Cv, ρ
0,95		4520	U (C _{0,095} (N + O) _{0,905})	4,896 ²		χ, ρ
1		2000	U(C _{0,04} (N + O) _{0,96})	4,890 ⁰	±1,5 % ou 0 %	χ

TABLEAU XI : Caractéristiques de quelques échantillons de carbonitrides d'uranium.

Enfin, l'existence de microprécipités antiferromagnétiques dans les alliages serait cause de superparamagnétisme, car ils présentent un moment magnétique non nul, les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensant pas exactement. On prévoit alors souvent l'existence d'un terme de chaleur spécifique indépendant de la température $\propto 1/T$ que nous n'avons jamais observé dans nos mesures (cf § IV-3-c).

d. Porosité

Elle ne joue un rôle que dans les mesures de résistivité et sera étudiée dans le paragraphe correspondant (voir § II-2-d et IV-3-d).

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE DE CES RESULTATS.

a. Susceptibilité magnétique

Nos résultats montrent que la substitution du carbone à l'azote modifie violemment les propriétés de UN. Par contre, l'oxygène semble se comporter comme l'azote, ainsi que le montre la comparaison entre les susceptibilités magnétiques de deux séries d'échantillons (différemment pollués en oxygène pour des compositions visées identiques). Aussi nous avons écrit la composition chimique de nos échantillons sous la forme $UC_{1-x}(N+O)_x$ et avons étudié la variation des propriétés physiques en fonction de x .

Nous avons effectué nos mesures de susceptibilité magnétique sur deux séries d'échantillons :

- La 1ère série (trois échantillons de composition : $x = 0,28$; $x = 0,63$; $x = 0,84$) présentait une remontée de la susceptibilité en $\frac{1}{T}$ à basse température ($T < 30^\circ K$).

Cette remontée a pu être attribuée à une pollution en terres rares dans le four de traitement thermique. La susceptibilité magnétique entre 50 et $300^\circ K$ se comporte d'ailleurs bien comme celle des échantillons de la seconde série.

- Les susceptibilités magnétiques des échantillons de la 2ème série ont été mesurées entre 4 et 900°K et sont présentées figure 15.

Analyse des résultats de susceptibilité magnétique :

Les courbes de la figure 15 montrent que la substitution de carbone à l'azote dans UN fait disparaître très rapidement les moments localisés et l'ordre magnétique. Plus précisément, on peut relever trois types de comportements différents en fonction de x :

- L'échantillon de composition $x = 0,91$ est antiferromagnétique en dessous de $T_N = 31^\circ\text{K}$; pour $T > T_N$, sa susceptibilité magnétique est nettement inférieure à celle de UN.
- Les échantillons de composition : $x = 0,20$ et $x = 0,40$ présentent des susceptibilités magnétiques presque indépendantes de la température, qui augmentent avec x , et qui comme pour UC, peuvent être interprêtées dans un modèle de paramagnétisme de bande, ou de paramagnétisme de Van Vleck (configuration $5f^2$).
- Les composés intermédiaires ($0,60 \leq x < 0,90$) ne présentent pas d'ordre magnétique à grande distance, mais un fort paramagnétisme qui décroît quand T augmente.

Les mesures de chaleur spécifique ($\S$ IV-3-c) montrent l'absence de toute anomalie entre 1,3 et 10°K pour ces compositions. Ces échantillons sont probablement paramagnétiques à 0°K. Contrairement à ce que l'on peut attendre d'un paramagnétisme de Pauli ou de Van Vleck, ou d'un antiferromagnétisme, la susceptibilité décroît rapidement dès 4°K . Il ne s'agit pas du tout d'une loi en $1/T$. Ceci est probablement associé directement aux fluctuations de concentration : il subsisterait alors quelques moments magnétiques localisés indépendants, et également quelques amas antiferromagnétiques présentant un faible moment résultant, dont la contribution à la susceptibilité apparaît surtout à très basse température.

Un certain nombre de résultats fondamentaux sont clairement mis en évidence :

- L'ordre antiferromagnétique à grande distance disparaît vers $x = 0,88$, et la susceptibilité magnétique à 0°K est maximum pour cette composition.
- Il n'y a pratiquement plus de moments magnétiques localisés pour $x < 0,50$.
- Les susceptibilités magnétiques convergent toutes à haute température, s'intercalant entre celles de UC et UN.

b. Analyse numérique statistique de la susceptibilité magnétique

Une analyse de la susceptibilité magnétique (ainsi que des autres propriétés électroniques) doit faire intervenir le caractère "local" des différents atomes d'uranium, qui n'ont pas tous le même environnement : dans un modèle de bandes, la contribution à la densité d'états, la valeur de l'intégrale d'échange ne sont pas les mêmes d'un atome d'uranium à un autre, dans un modèle d'états $5f^2$ liés, les effets de champ cristallin sont différents suivant les atomes considérés. On peut alors analyser de manière statistique la susceptibilité magnétique des carbonitrures d'uranium, dans la mesure où les états $5f$ sont suffisamment localisés et où la température n'est pas trop basse (pour $T \ll T_N$ (UN) les couplages entre moments magnétiques sont trop importants). Dans cette optique, on peut écrire avec un bon accord numérique (de l'ordre de 2 à 3 %), entre 100 et 300°K :

$$\chi(x, T) = \chi_0(x) + x^6 \frac{C(\text{UN})}{T + \theta_p}$$

- où :
- ($\chi_0(x)$ est indépendant de la température.
 - (θ_p est une constante de champ moléculaire apparente.
 - ($C(\text{UN})$ est la constante de Curie apparente de UN, correspondant à un moment paramagnétique de $2,33\mu_B$, ce qui permet de retrouver le moment de $2,06\mu_B$ pour l'échantillon de UN contenant 2000 ppm de carbone (cf § III-2-b) qui correspond à la composition précise $\text{U}(\text{C}_{0,04}\text{N}_{0,96})$.

Ce découpage de la susceptibilité revient à supposer que la distribution des atomes de carbone et d'azote est statistiquement désordonnée (aux fluctuations de concentration près, voir le § IV-1-c) et que l'introduction d'un atome de carbone dans le réseau a pour conséquence de détruire les moments magnétiques associés à ses six voisins uranium. Seuls les atomes d'uranium entourés de 6 atomes d'azote conservent un moment magnétique qui est à peu près celui de UN, le nombre des porteurs est alors proportionnel à x^6 .

Nous donnons les résultats numériques tableau XII et figure 28.

x	0	0,20	0,40	0,60	0,798	0,878	0,905	0,960
x^6	0	0,00	0,004	0,047	0,258	0,458	0,549	0,783
$\theta_p (^{\circ}K)$	-	-	-	55	160	160	160	160
$10^6 \chi_o$ (uem cgs/mole)	800	960	1100	1240	1000	820	780	500

TABLEAU XII : Analyse numérique des susceptibilités
magnétiques des carbonitrides d' uranium.

Cette analyse numérique n'est pas valable à haute température ou à très basse température. Dans ce dernier cas, il subsiste alors des effets d'ordre local.

c. Chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques de nos échantillons de carbonitrides d'uranium suivent bien la loi $\frac{Cv}{T} = \alpha T^2 + \gamma$ entre 1,3 et 10°K. Les courbes sont représentées figure 14. Le tableau XIII donne :

- . α et γ
- . La densité d'états par spin au niveau de Fermi, $N(E_F)$
- . Les températures de Debye des modes acoustiques de phonons : θ_D (calculée à partir de α , cf § III-1-b) et θ'_D (calculée à partir des constantes élastiques : $\overline{\angle 33,34}$).

On peut faire un certain nombre de constatations immédiates :

- On n'observe aucune anomalie de chaleur spécifique entre 1,3 et 10°K ; les échantillons de composition $x \leq 0,88$ sont probablement paramagnétiques à 0°K.

- Le coefficient γ passe par un maximum (voir figure 29) au voisinage de la concentration $x = 0,88$ qui correspond à la disparition de l'ordre magnétique à grande distance et au maximum de susceptibilité magnétique à 4°K. On peut invoquer trois types d'explications à cet effet :

- . un maximum de densité d'états (bandes étroites 5f) au niveau de Fermi
- . de forts effets de couplage électrons-paramagnons (cf $\overline{\angle 98}$, et § III-4-c)
- . une contribution de chaleur spécifique de désordre magnétique comme dans Cu Mn $\overline{\angle 110}$.

- La comparaison entre θ_D et θ'_D montre que le terme αT^3 de chaleur spécifique est pratiquement un terme de vibrations de réseau pour $x \leq 0,80$. Par contre, nous avons vu que pour UN, α se décompose en un terme de réseau et un terme d'ondes de spin ayant le même ordre de grandeur (§ III-2-b). Au contraire (voir tableau XIII), pour $x \simeq 0,88$, le coefficient α mesuré est très inférieur au coefficient α_1 calculé à partir des constantes élastiques. Pour ces compositions, α doit comprendre en plus de α_1 (et éventuellement d'un terme α_2 de désordre magnétique) un terme α_3 négatif. Pour $x = 0,87$, en supposant $\theta_D = 296^\circ\text{K}$ et $\alpha_2 = 0$, on a : $\alpha_3 = -0,024 \text{ mJ/mole}^\circ\text{K}^4$. La signification physique de ce terme α_3 sera discutée plus loin (§ IV-4-d).

d. Résistivité électrique

Nous donnons tableau XIV les porosités P en volume, les résistivités à la température ambiante (295°K) et à la température de l'hélium liquide (4°K) d'échantillons pris dans le même lot que ceux de la 2ème série de mesures de susceptibilités magnétiques (les échantillons du premier lot présentaient une porosité très forte : 25 %). Nous y avons rajouté un échantillon U(C_{0,70} N_{0,30}) fabriqué antérieurement et un échantillon U(C_{0,125} N_{0,875}) dont nous avons mesuré la chaleur spécifique électronique et dont la résistivité a été mesurée par GROFF dans nos laboratoires [65] (voir tableaux XI et XIV).

Les résistivités à la température ambiante présentent une assez grande dispersion (voir figure 30) qu'on peut partiellement corrélérer aux valeurs de la porosité. Nous avons supposé qu'il s'agissait d'erreurs sur le facteur de forme (dus à des défauts internes à l'échantillon) qui ne pouvaient agir que dans le sens d'une augmentation de la résistivité.

On peut tracer une courbe régulière $\rho_{295^\circ K}(x)$ qui passe par les points expérimentaux correspondant à $x = 0; 0,20; 0,80; 0,85; 1$ (voir figure 30). Les résistivités ambiantes des autres carbonitrides sont plus élevées que celles données par cette courbe : pour ces échantillons nous avons effectué des corrections de facteur de forme de façon à ramener les résistivités ambiantes à cette courbe. Les résistivités corrigées à 295 et 4°K sont données tableau XIV. La correction effectuée n'est qu'une correction partielle, puisqu'elle correspond à des échantillons dont la porosité varie régulièrement de 4 % à UC à 9 % pour UN ; mais elle permet d'obtenir un faisceau régulier de courbes.

. Les résistivités corrigées entre 4 et 300°K sont données figure 31.

On voit que la forme des courbes varie très régulièrement de UC à UN, ce qui justifie au moins partiellement les corrections de facteur de forme effectuées.

La résistivité résiduelle semble maximum aux alentours de $x = 0,90$, composition à laquelle disparaît l'ordre magnétique à grande distance.

Comme pour la susceptibilité magnétique, le comportement des échan-

tillons de composition $x < 0,50$ ressemble beaucoup à celui de UC ; le terme magnétique est sans doute très faible. Au contraire pour $x > 0,50$, la résistivité présente une forte croissance et une forte courbure négative entre 50 et 300°K.

La plupart de nos mesures ont été faites avec un thermocouple or cobalt-argent qui manquait de précision pour faire une étude détaillée de la forme de la résistivité entre 4 et 10°K. Seul l'échantillon $x = 0,875$ a été étudié avec un thermocouple or fer-chromel, ce qui donne une dépendance de la résistivité entre 4 et 20°K : $\rho(T) \simeq 23,8 + 1,55 \cdot 10^{-2} T^2$ [65].

On remarquera que pour les échantillons $x = 0,40$ et $x = 0,50$, la résistivité semble croître linéairement dès 4°K (de $10 \mu\Omega\text{-cm}$ à 4°K à $12 \mu\Omega\text{-cm}$ à 44°K pour $x = 0,40$).

. Nous avons mesuré les résistivités à haute température (300-1000°K) des trois échantillons $x = 0,20$; $0,50$; $0,85$. Les courbes sont reportées figure 17.

La résistivité redevient linéaire au dessus de 400°K pour $U(C_{0,15}N_{0,85})$ ($\frac{d\rho}{dT} = 6 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$), de 700°K pour $U(C_{0,50}N_{0,50})$ ($\frac{d\rho}{dT} = 5,5 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}$). Celle de $U(C_{0,80}N_{0,20})$ conserve toujours une légère courbure négative comme celle de UC dont elle reste très voisine. Les résistivités des carbonitrides d'uranium ont tendance à converger au dessus de 1000°K, mais il faudrait une étude beaucoup plus complète pour obtenir les valeurs absolues avec précision.

Nos mesures de résistivité ont été publiées en 1965 [147]. Nos formes de courbes sont voisines de celles de Ohmichi et al. [111] qui ont mesuré ultérieurement les résistivités des $U(C_{1-x}N_x)$ au-dessus de 100°K sur des échantillons d'ailleurs très poreux ($P = 20$ à 25%).

Composé	UC	x=0,20	x=0,40	x=0,60	x=0,815	x = 0,87	x = 0,875	UN
α (mJ/mole/°K ⁴)		0,1074	0,1070	0,0817	0,0756	0,0512	0,067	0,152
θ_D (°K)	254 $\angle$ 72 $\angle$	263	263	287	295	336	307	234
θ'_D (°K) $\angle$ 33, 34 $\angle$	269	271 (x=0,15)	278,6 (x=0,50)	283	298			291
γ (mJ/mole/°K ²)	18,7 $\angle$ 8 $\angle$ 20,3 $\angle$ 72 $\angle$	16,57	24,6	41,55	59,0	72,5	71,4	49,6
$N(E_F)$ (états/mole/ eV/spin)	3,98 $\angle$ 8 $\angle$ 4,32 $\angle$ 72 $\angle$	3,52	5,23	8,84	12,55	15,42	15,19	10,55

1 83

TABLEAU XIII : Chaleurs spécifiques des carbonitrides d'uranium

x	0	0,20	0,30	0,40	0,50	0,80	0,84	0,875	0,88	0,91	0,99
P%	3	4	24	11	15	8	10	11	13	9	8
ρ 295°K	48	52	314	121	126	126	136	154	176	179	183
ρ corr 295°K	48	52	56	64	77	126	136	145	148	155	183
ρ 4°K	10	10	56	18	22	12,5	12	25	17	?	7
ρ corr 4°K	10	10	10	9,5	13	12,5	12	24	14,5	?	7

(La résistivité entre 4 et 77°K de l'échantillon x = 0,91 n'a pu être mesurée correctement pour des raisons expérimentales)

TABLEAU XIV : Résistivités électriques (en $\mu\Omega$ -cm) des carbonitrides d'uranium.

4 - DISCUSSION DES RESULTATS.

a. Le mécanisme de la disparition de l'antiferromagnétisme quand on passe de UN à UC

L'analyse de la susceptibilité magnétique à température moyenne (100-300°K) (§ IV-3-b) montre que chaque atome de carbone introduit dans UN a pour effet d'annuler les moments magnétiques à son voisinage (en lè approximation ses 6 premiers voisins), c'est-à-dire de créer des "sphères" non magnétiques dans l'échantillon ("un peu comme des trous dans du gruyère").

Tant que les atomes de carbone ne sont pas trop nombreux, l'ensemble des porteurs de moments forme une zone connexe et on observe de l'antiferromagnétisme à basse température. L'ordre antiferromagnétique à grande distance doit disparaître quand la connexité de la zone magnétique est rompue.

Dans le cas d'une solution solide entre 2 types d'atomes : A (porteurs de moments magnétiques) et B (non porteurs), de Gennes [151] et Sato [152] ont montré que si les interactions n'ont lieu qu'entre voisins proches, la connexité de la zone magnétique est rompue pour une concentration x_c finie. Pour obtenir cette concentration avec précision [151], il faut calculer en fonction de x la probabilité $P_\infty(x)$ pour qu'un atome de type A appartienne à un amas infini d'atomes de type A : cette probabilité est nulle pour $x < x_c$. On la calcule par différence : $P_\infty(x) = 1 - \sum_n P_n(x)$; $P_n(x)$ étant la probabilité pour qu'un atome déterminé appartienne à un amas fini de n atomes de type A ($P_0(x)$ probabilité pour que l'atome en question soit de type B) - On peut calculer $P_n(x)$ pour n faible.

Le calcul a été effectué par de Gennes [151] pour une solution solide cubique A - B, en ne considérant que les couplages entre premiers voisins. Par exemple, pour le système C.F.C., il obtient suivant les approximations une concentration critique en atomes A : $x_c = 9,1$ ou $16,2$ %. Dans le cas de la solution solide $U(C_{1-x}N_x)$, la concentration en atomes A (atomes d'uranium ayant six premiers voisins azote) est x^6 et on calcule (dans le cas d'un couplage entre premiers voisins uranium) : $x_c = 0,68$ ou $0,74$.

On peut obtenir l'ordre de grandeur de la concentration x_c (valeur par défaut) en remarquant que la connexité de la zone magnétique aura certainement disparu quand d'un point de vue statistique le nombre de porteurs de moments couplés à un porteur donné est inférieur à l'unité.

Par exemple, si le couplage se fait essentiellement par superéchange (par l'intermédiaire d'un atome d'azote) entre seconds voisins uranium (voir figure 22) la concentration critique x_c sera donnée par :

$$\frac{1}{6} = \frac{x^6}{1 - (1-x)^6}, \text{ soit } x_c \simeq 0,75$$

Si le couplage se fait essentiellement entre premiers voisins (comme le suggère le calcul grossier des intégrales d'échange du § III-5-b, où l'on estime dans UN : $n_1 \simeq 20$ cgs entre premiers voisins, $n_2 \simeq 2$ cgs entre seconds voisins), la condition s'écrit : $\frac{1}{12} = \frac{x^6}{1 - (1-x)^6 - 6x(1-x)^5}$, soit $x_c \simeq 0,66$.

Il s'agit donc dans tous les cas d'une concentration voisine de 70 % au lieu de 90 % observés expérimentalement ; on peut invoquer à cela plusieurs autres raisons :

. L'hypothèse suivant laquelle un atome de carbone annule seulement les moments magnétiques de ses 6 premiers voisins provient d'une analyse de la susceptibilité magnétique entre 100 et 300°K. La sphère non magnétique entourant chaque atome de carbone est peut être beaucoup plus grande vers 4°K. Par exemple, dans un modèle d'effet de champ cristallin, on peut imaginer des levées de dégénérescence $\Delta E > 100^\circ\text{K}$ sur les premiers voisins d'un carbone et comprises entre 4 et 100°K sur les uranium entourés de 6 voisins azote.

. Les fluctuations de concentration amènent évidemment la rupture de la connexité de la zone magnétique à une concentration x_c supérieure à celle calculée plus haut. Par exemple, lors de la pollution en carbone par l'huile des pompes secondaires pendant des recuits de frittage, on peut penser que le carbone arrivé en fin de recuit n'aura pas eu le temps de diffuser dans les grains et que les surfaces des grains seront peut-être un peu plus riches en carbone que le coeur des grains.

b. Disparition de l'antiferromagnétisme et disparition des moments localisés à 0°K

Dans les échantillons de composition $x < 0,88$, la disparition de l'ordre magnétique ne s'accompagne pas de l'apparition d'une loi de susceptibilité en $\frac{1}{T}$ à basse température. Il y a des effets de fluctuation de concentration ; mais tout semble montrer que, en dehors des quelques atomes situés dans des amas riches en azote et antiferromagnétiques, les atomes d'uranium ne portent pas de moments magnétiques à 0°K. L'ordre antiferromagnétique et les moments localisés à 0°K disparaissent simultanément au voisinage de $x = 0,88$. Ceci se comprend particulièrement

bien si l'existence des moments magnétiques est directement liée à l'existence d'un champ moléculaire, comme dans le schéma d'antiferromagnétisme de Van Vleck ($\Gamma_1 - \Gamma_4$) présenté § IV-5-b.

Nous allons maintenant discuter qualitativement les effets possibles de la délocalisation des électrons 5f, du champ cristallin, des fluctuations de concentration.

c. Effets de la délocalisation des électrons 5f : hypothèse d'un pic de densité d'états f au niveau de Fermi

L'apparition de l'antiferromagnétisme à 0°K quand on passe de UC à UN serait alors liée à la satisfaction d'une condition de type Stoner (§ III-4-a) :

$$\frac{2 U_{\text{eff}}}{g^2} \frac{\chi^0(\vec{q})}{\mu_B^2} \gg 1 \quad \text{où} \quad \chi^0(\vec{q}) = \frac{g^2 \mu_B}{2} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad \text{[91]}$$

$f_{\vec{k}}$ est la fonction de Fermi-Dirac et $\epsilon_{\vec{k}}$ l'énergie des électrons de vecteur d'onde $\vec{k}$.

$\chi^0(\vec{q})$, susceptibilité magnétique statique de vecteur d'onde $\vec{q}$ n'est pas proportionnelle à la densité d'états, mais croît quand même quand la largeur de bande tend vers zéro.

Nous avons invoqué § III-4-c une variation de la densité d'états pour expliquer la différence de comportement entre UC et UN, le caractère électro-négatif de l'azote imposant un rétrécissement des états 5f.

Les mesures de chaleur spécifique électronique peuvent être interprétées dans ce sens : l'augmentation de γ avec x correspondrait à une augmentation de densité d'états (pondérée sur tous les types de sites uranium) ; pour $x \gtrsim 0,88$, la condition de Stoner d'antiferromagnétisme est réalisée ; l'apparition de l'antiferromagnétisme introduit un champ d'échange qui sépare les bandes de spin + et - , d'où une baisse de la densité d'états quand on passe à UN.

Dans ces hypothèses, les carbonitrides de composition voisine de $U(C_{0,20}N_{0,80})$ sont des métaux non magnétiques présentant un pic de densité d'états 5f au niveau de Fermi. Quand on élève la température, la distribution de Fermi-Dirac s'étale dans ce pic de densité d'états ; on observe bien expérimentalement une baisse rapide de la susceptibilité de Pauli et du coefficient de résistivité électrique. On peut également prévoir une décroissance du coefficient γ de chaleur spécifique électronique.

Cette hypothèse d'un pic de densité d'états au niveau de Fermi de $U(C_{0,20}N_{0,80})$ ne paraît pas très cohérente :

. On sait d'une part que les calculs de bande pour des composés sans caractère ionique, il est vrai, conduisent à des largeurs d'états 5f d'au moins 0,5eV.

. A partir de la valeur de γ estimée en densité d'états, le nombre d'électrons f étant pris égal à 2,5, un calcul analogue à ceux des § III-4-b et c conduit à une largeur d'environ 0,15 eV (bande 5f - Γ_8 parabolique à 4 états).

. Les variations thermiques de la résistivité électrique et de la susceptibilité magnétique invoquent au contraire un pic de densité d'états large seulement de 0,02 eV. Ce dernier pic peut évidemment correspondre à un "détail" de la structure de bande, mais on sait que pour des largeurs de bande aussi faibles, la description de Sommerfeld à 1 électron perd une grande partie de son sens.

d. Effets de la délocalisation des électrons 5f ; Paramagnons

Le maximum de chaleur spécifique électronique pour $x = 0,88$ est plus probablement associé au couplage des électrons de conduction avec les fluctuations de spin, fluctuations qui sont d'amplitude maximum lorsque la température d'ordre magnétique est voisine de 0°K. On a vu § III-4-c que ces fluctuations existent probablement dans UN même et U_2C_3 .

Des effets de ce genre ont été observés dans des solutions solides entre composés ou éléments de transition (solutions solides entre un composé paramagnétique et un composé ferro ou antiferromagnétique) : $VB_2 - CrB_2$ $\overline{\angle 99}$, $Pd - Ni$ $\overline{\angle 112}$, $Rh - Ni$ $\overline{\angle 113}$.

On sait que la théorie n'a été effectuée que du côté paramagnétique de la transition, et surtout pour des composés proches de la condition d'instabilité du ferromagnétisme $\overline{\angle 98, 100, 112}$, ce qui limite beaucoup les conclusions qu'on peut tirer de notre étude.

Le modèle de Doniach et Engelsberg [98] traite l'alliage comme un métal, utilisant une interaction d'échange entre électrons d (pour nous il s'agit d'électrons f) moyennée spatialement dans le cristal et dépendant de la concentration. Ce traitement a été généralisé par Lederer [148] et Moriya [153] au cas de fluctuations de type antiferromagnétique, c'est-à-dire de vecteurs d'onde voisins de $\vec{q}_0 \neq \vec{0}$. Comme dans le cas ferromagnétique, on observe une renormalisation du coefficient γ de chaleur spécifique électronique.

Lederer et Moriya n'ont pas utilisé le même modèle de départ et leurs résultats sont opposés; le premier prévoit une divergence de γ pour certaines formes de surface de Fermi (cylindre, sphère) : $\gamma \sim \text{Log} \chi^0(\vec{q}_0) / (1 - U_{\text{eff}} \chi^0(\vec{q}_0))$. Au contraire d'après le second, γ reste toujours fini. De toutes façons, cette divergence n'est pas observée expérimentalement à cause des fluctuations de concentration dans les alliages.

La théorie prévoit une divergence de la susceptibilité magnétique de vecteur d'onde $\vec{q}_0$, que nous ne pouvons observer expérimentalement. Nous avons observé un petit pic de susceptibilité uniforme $\chi(\vec{q} = 0)$ à 4°K qui est peut être dû à des fluctuations de type ferromagnétiques (qui peuvent exister simultanément à celles de type antiferromagnétiques, et contribuer également à la valeur de γ).

L'expression proposée par Doniach et Engelsberg pour la contribution des fluctuations de spin ferromagnétiques à la chaleur spécifique est : $C_V = \gamma T - \alpha_3 T^3 - b T^3 \text{Log } T$. Nous observons bien pour $x = 0,87$ et $0,875$ (cf IV-3-c) un terme de chaleur spécifique du type $-\alpha_3 T^3$, mais pas de terme en $T^3 \text{Log } T$. Ce terme, qui n'avait pas été observé non plus dans les Pd-Ni [112] doit être modifié en présence d'impuretés et en particulier dans une solution solide [114] : si le libre parcours moyen électronique est suffisamment faible, ce terme de chaleur spécifique sera pratiquement proportionnel à T^3 dans le domaine où s'effectuent les mesures expérimentales. D'après Moriya [153] les fluctuations de spin antiferromagnétiques n'introduisent d'ailleurs pas de terme en $T^3 \text{Log } T$ dans la chaleur spécifique. Enfin, la théorie fait prévoir une augmentation du terme proportionnel à T^2 de la résistivité électrique à très basse température [100, 115] quand on s'approche de la concentration critique $x \simeq 0,88$. Nous n'avons pas observé cela expérimentalement, mais nous savons que nos mesures manquent de précision. Par contre, la résistivité résiduelle est maximum à cette concentration, ce qui montre bien l'existence d'une contribution magnétique à cette résistivité résiduelle ; les

distorsions de réseau entraînent une désorientation angulaire des moments antiferromagnétiques qui subsistent, d'où une résistivité résiduelle de désordre magnétique à 0°K d'après une théorie élaborée par ROCHER $\overline{\angle 116}$. D'autre part, toute impureté sera entourée d'un "nuage" de fluctuations magnétiques statiques, d'où un renforcement de la résistivité résiduelle.

Faisons enfin remarquer l'analogie entre la susceptibilité magnétique des composés $0,50 < x \leq 0,88$ et celle du palladium (décroissance rapide, quand la température croît, des fluctuations de spin et du facteur de renforcement d'échange).

e. Effets de la délocalisation des électrons 5f : cas des alliages pauvres en azote ($x < 0,50$)

Le modèle de Doniach et Engelsberg est critiquable quand le nombre des fluctuations magnétiques est faible : on doit alors plutôt tenir compte de l'aspect local de ces fluctuations $\overline{\angle 112}$, surtout pour des électrons f, mieux localisés que des électrons d. Dans ces conditions, la susceptibilité magnétique, la chaleur spécifique électronique, la résistivité résiduelle doivent varier linéairement avec la concentration quand x est faible $\overline{\angle 112}$.

La susceptibilité des $U(C_{1-x}N_x)$ croît bien proportionnellement à la concentration pour $x \lesssim 0,40$ (croissance simultanée de la densité d'états, du facteur de renforcement d'échange et de la susceptibilité de Van Vleck). Au contraire, la chaleur spécifique électronique baisse d'abord quand x croît : parmi d'autres hypothèses on peut alors invoquer une destruction du couplage électron-phonon par addition d'impuretés, comme dans le cas de la solution solide Ag-Au $\overline{\angle 117}$; le couplage électrons-phonons accroît la masse effective des électrons dans une zone d'énergie de largeur $k_B \theta_D$ autour du niveau de Fermi ; l'addition d'impuretés fait intervenir des diffusions dans des états éloignés du niveau de Fermi, qui ne sont pas concernés par ce couplage, et détruit donc au moins partiellement l'effet du couplage électron-phonon sur la chaleur spécifique électronique.

f. Effets du champ cristallin

La situation est plus compliquée que dans UC ou UN, puisque autour de chaque uranium la symétrie n'est plus cubique (distorsion du réseau), et les charges des 6 anions premiers voisins ne sont pas équivalentes (les atomes d'azote sont plus chargés négativement que les atomes de carbone).

Malgré tout, comme on l'a vu § IV-4-a, on peut expliquer immédiatement par des effets de champ cristallin la dépendance en x^6 de la constante de Curie entre 100 et 300°K. Il suffit pour cela que l'état fondamental de tout uranium premier voisin d'un carbone soit un singulet non magnétique Γ_1 séparé des niveaux excités par un gap $\Delta E \gg 100^\circ\text{K}$, et que au contraire les uranium entourés de six azote voient un champ cristallin voisin de celui de UN.

Dans le modèle $\Gamma_1 - \Gamma_4$ présenté § III-5-b, pour ΔE donné, l'ordre magnétique n'apparaîtra que si le champ moléculaire vu par chaque porteur (ici le réseau des uranium entourés de 6 voisins azote) est supérieur à une valeur critique : $\lambda > \lambda_c$, $\lambda_c \sim 60$ cgs ($\lambda = 66$ cgs dans UN). On comprend alors que T_N décroisse de manière catastrophique quand on ajoute du carbone à UN. Dans ce modèle :

- La rapide croissance de la résistivité électrique pour $0,50 < x < 0,90$ entre 10 et 300°K correspond à une apparition thermique progressive de moments localisés donc de diffusion des électrons de conduction par les moments.
- La susceptibilité magnétique suit alors une loi de Van Vleck à très basse température et s'asymptotise à une loi de Curie-Weiss à haute température.
- La croissance de la susceptibilité χ avec la concentration en azote correspond en partie à une croissance du terme de Van Vleck, les niveaux excités étant plus proches du niveau fondamental pour les uranium ayant au moins un azote dans leur environnement.

g. Effets de fluctuations de concentration

Le terme γT de chaleur spécifique des $U(C_{1-x}N_x)$ contient peut être une contribution purement magnétique associée aux fluctuations spatiales de spin.

C'est ce qui est observé dans les Cu Mn dilués en manganèse, et

justifié par le calcul qui montre que la distribution des champs moléculaires vus par les porteurs de moments est une quasilorentzienne si l'on suppose par exemple une interaction entre porteurs du type Rudermann-Kittel : il en résulte une chaleur spécifique magnétique et une résistivité d'échange qui croissent linéairement avec la température dès 0°K [110, 118]. Ceci pourrait s'appliquer aux carbonitrides d'uranium de composition $x \simeq 0,50$ ou $0,40$ pour lesquels d'ailleurs la résistivité électrique semble croître linéairement dès 4°K (§ IV-3-d) et une petite remontée de la susceptibilité est observée à très basse température.

Malgré tout, le mécanisme doit être différent de celui des Cu-Mn : ces derniers composés s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température, et le terme γT de chaleur spécifique magnétique apparaît pour $0 < T < T_N$. Dans les échantillons de compositions $0,50 < x \leq 0,88$, il n'y a apparemment pas d'ordre magnétique à grande distance à 0°K ; l'apparition de désordre magnétique se produirait d'une part dans les amas riches en azote où il subsiste de l'antiferromagnétisme à courte distance ; d'autre part par apparition thermique de moments localisés dans les autres zones de l'échantillon. Evidemment, ces considérations qualitatives ne peuvent être justifiées que par le calcul.

Les fluctuations de concentration jouent sans doute un rôle à forte teneur en porteurs de moments magnétiques :

- Par de petits effets de "superparamagnétisme" qui expliqueraient la décroissance de χ dès 4°K pour $0,60 < x < 0,87$ (une étude quantitative nécessiterait la connaissance des susceptibilités à $T < 4^\circ\text{K}$).
- Pour diminuer en amplitude et élargir les pics de chaleur spécifique et susceptibilité aux alentours de la concentration critique $x_c \simeq 0,88$.

CHAPITRE V

ETUDE DES NITRURES MIXTES $(U_x Th_{1-x}) N$ ET $(U_x Y_{1-x}) N$

1. GENERALITES.

Nous avons cherché à diluer le nitrure d'uranium UN dans des composés isomorphes ne présentant pas d'états 5f et de moments magnétiques localisés : ThN et YN. Ceci permet d'éliminer les couplages entre états f et moments magnétiques portés par l'uranium.

L'étude de la susceptibilité magnétique à faible teneur en uranium devait nous donner une valeur plus précise du moment magnétique porté par les atomes d'uranium. L'étude des variations de la température de Neel et de la température de Curie paramagnétique en fonction de la composition devait nous permettre de dire si le couplage entre moments est du type de celui observé dans les terres rares et nous donner une idée de la portée spatiale de ce couplage.

L'étude des chaleurs spécifiques électroniques à faible teneur en uranium devait nous donner une idée de la largeur des niveaux liés virtuels 5f dans ces composés.

Nous pensions faire les mesures de susceptibilité magnétique sur

les composés $(Y_{1-x}U_x)N$, car nous avons vu que le nitrure Th N contient une petite fraction d'états 5f dans les bandes de liaison.

2. NITRURES MIXTES D'URANIUM ET DE THORIUM.

a. Caractéristiques des échantillons

Nous avons préparé suivant la méthode décrite §II-1-e des échantillons de quatre compositions visées ($x = 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$) pour en mesurer la susceptibilité magnétique.

. Par suite des longs traitements de recuits, les pollutions en carbone et oxygène se sont révélées assez importantes : typiquement, 3840 ppm de carbone , 850 ppm d'oxygène dans l'échantillon $(U_{0,60}Th_{0,40})N$.

. Les analyses à la microsonde électronique ont prouvé que les échantillons sont imparfaitement diffusés : il subsiste des pavés de UN ou de Th N ; il est difficile de donner par cette méthode une idée quantitative de la diffusion, car tout ceci se passe à une échelle souvent inférieure à la taille du spot ($\sim 10 \mu^2$).

. Aux rayons X, les paramètres cristallins des échantillons sont :

x	a (Å)	x	a (Å)
0 (Th N)	5,159	0,60	4,988
0,20	5,110	0,80	4,927
0,40	5,049	1 (UN)	4,890

Les analyses au goniomètre confirment bien que les échantillons sont imparfaitement diffusés : les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre sont mal séparées. La base des pics de diffraction est nettement dissymétrique et s'étale beaucoup (les raies de diffraction ne sont plus des gaussiennes).

Dans des conditions de traitement équivalentes, la diffusion est beaucoup plus mauvaise dans les nitrures mixtes que dans les carbonitrures d'uranium. On peut invoquer à celà plusieurs raisons :

. Dans les nitrures mixtes, ce sont les atomes métalliques lourds qui diffusent au lieu des atomes légers de carbone et d'azote. A titre d'ordre de grandeur, le coefficient de diffusion de U dans UC est de l'ordre de 10^{-11} cm²/s et celui de C dans UC de l'ordre de 10^{-8} cm²/s à 1600°C [119].

. On est limité par suite de la dissociation des nitrures sous vide, à une température de frittage de 1600°C. Or on fait diffuser entre eux des grains de poudres de composés dont la température de fusion est de 2800°C. Au contraire, dans les $U(C_{1-x}N_x)$, on faisait diffuser U + C + UN : l'un des trois constituants, l'uranium métal, est liquide à 1600°C, ce qui favorise la diffusion.

. Les paramètres cristallins de UN et Th N sont très différents (6 % de différence, au lieu de 1,5 % entre UC et UN).

b. Mesures de susceptibilité magnétique

Elles sont données figure 32. Compte tenu de la mauvaise qualité des échantillons nous n'insisterons pas sur l'analyse de nos courbes.

Seul l'échantillon $x = 0,80$ est antiferromagnétique en dessous de $T_N \simeq 32^\circ K$. Les échantillons plus riches en thorium ne présentent pas de point de transition, mais une " queue " de susceptibilité magnétique à basse température. L'ordre antiferromagnétique à grande distance disparaît donc à une composition x_0 comprise entre 0,60 et 0,80. Mais nous ne savons pas si c'est un effet intrinsèque de la solution solide (un peu analogue à ce qui est observé dans les $U(C_{1-x}N_x)$ et invoquant donc des interprétations voisines) ou un effet lié à l'homogénéité imparfaite de nos échantillons.

En effet, dans un modèle "biphasé", l'ordre magnétique à grande distance doit disparaître à une concentration telle qu'il y ait suffisamment de nitrure riche en thorium et non magnétique pour isoler entre eux les pavés de UN. On observe alors du "superparamagnétisme" : les pavés de UN présentent un antiferromagnétisme mal compensé (distorsion, effets de surface, etc.) et portent chacun un petit moment magnétique. Ces petits moments magnétiques sont faiblement couplés entre eux et donnent une loi de susceptibilité voisine de celle de Curie-Langevin à basse température (sur les échantillons de composition $x = 0,20 ; 0,40 ; 0,60$, on observe une remontée de susceptibilité à basse température qui varie un peu moins rapidement que la fonction $1/T$).

3. NITRURES MIXTES D'URANIUM ET D'YTTRIUM.

a. Caractéristiques des échantillons

Nous avons préparé (§ II-1-e) des échantillons de quatre compositions visées ($x = 0,015 ; 0,03 ; 0,045 ; 0,06$) ainsi que du nitrure d'yttrium. Les caractéristiques des échantillons obtenus sont assez voisines de celles des nitrures mixtes d'uranium et de thorium.

. La contamination en carbone est de l'ordre de 2700 ppm poids pour $x = 0,015$.

De plus, nos mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique nous ont montré que les échantillons $x = 0,015 , 0,03$ provenaient d'un lot d'yttrium métal très impur en terres rares (les mesures sont compatibles avec des teneurs de l'ordre de 1000 ppm en gadolinium) ce qui masquait complètement les phénomènes observés. Les autres échantillons ($x = 0 ; 0,045 ; 0,06$) étaient beaucoup plus propres et seule la susceptibilité magnétique était perturbée (à $T < 50^\circ\text{K}$) par un petit terme en $\frac{1}{T}$ supplémentaire.

. Les analyses à la microsonde conduisaient aux mêmes conclusions que pour les $(\text{U}_x \text{Th}_{1-x})\text{N}$; par contre une analyse de la largeur des raies de spectres de rayons X

pour en déduire les fluctuations de concentration n'était pas possible, YN et UN ayant des paramètres cristallins beaucoup trop voisins (4,880 et 4,890 Å respectivement). A ce dernier argument près, les raisons invoquées pour expliquer la mauvaise diffusion entre YN et UN sont les mêmes que pour Th N et UN (§ V-2-a).

L'échantillon $x = 0,06$ a été recuit sous azote, 4 heures à 2000°C par M. Guinet au CEN/G. L'opération s'est passée avec une faible perte de poids (50 mg sur 20 grammes).

L'échantillon n'était en contact qu'avec un support de YN; une contamination n'était donc guère possible. Une analyse chimique de l'uranium contenu dans cet échantillon a été effectuée après ce recuit : la teneur est de $(13,45 \pm 0,1) \%$ en poids, soit un rapport atomique $x = \frac{U}{Y+U} = (6,65 \pm 0,05) \%$

L'analyse à la microsonde montre que l'échantillon consiste alors en une matrice (U,Y)N apparemment monophasée, mais qu'il subsiste des "pavés" de UN et YN (diamètre de l'ordre de 10μ) Il est impossible de dire si la matrice correspond à une vraie solution solide ou à des grains de UN et YN beaucoup plus petits que la taille du spot.

b. Mesures de chaleur spécifique sur YN et $(Y_{0,934} U_{0,066})N$

Les chaleurs spécifiques entre 1,3 et 10°K de YN, $(Y_{0,934} U_{0,066})N$ (pour ce dernier, avant et après le recuit à 2000°C) sont données figure 33.

Les résultats pour YN, voisins de ceux trouvés par Berton [87] sont:

$$\gamma = 0,53 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2, \text{ soit } N(E_F) = 1,1 \text{ états/at.Y/eV/spin}$$

(minimum de densité d'états de la bande 4d-2p, cf § I-2-a)

$$\alpha = 0,0202 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^4, \text{ soit } \theta_D = 459 \text{ }^\circ\text{K}$$

La valeur de γ pour l'échantillon $x = 0,066$ avant le recuit à 2000°C était de $3,8 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2$, ce qui était très voisin d'une loi de Vegard entre YN et UN, et était probablement dû à une mauvaise diffusion.

Après le recuit à 2000°C, le même échantillon nous a conduit à :

$\gamma = 1,95 \pm 0,05 \text{ m J /mole/}^\circ\text{K}^2$, ce qui est une diminution de près d'un facteur 2 par rapport à avant le recuit. On peut penser qu'une diffusion parfaite abaisserait encore plus la valeur de γ .

Nous nous attendions plutôt à trouver des densités d'états par atome d'uranium supérieures à ce qu'elles sont dans UN (effet de niveaux liés virtuels dans l'échantillon dilué à 6 %, élargissement de ces niveaux par interaction uranium - uranium dans UN non dilué). Or on trouve une densité d'états de moitié inférieure à celle de UN, de l'ordre de 5 états/eV/spin/uranium, voisine de celle de UC (4,31 états) non magnétique.

En l'absence d'expériences plus nombreuses (mesures sur des échantillons plus riches en uranium, susceptibilité magnétique), nous ne pouvons conclure.

Malgré tout, l'ordre magnétique et les moments localisés semblent disparaître rapidement quand on dilue UN dans UC et peut être dans Th N, on peut penser que les atomes d'uranium ne portent pas de moments magnétiques dans $(Y_{0,934} U_{0,066}) N$, et que cela fait disparaître le renforcement de la masse effective électronique par les fluctuations de spin (§ III-4-c) ; ce facteur de renforcement serait alors au moins de l'ordre de 2 dans UN.

Enfin, remarquons que la chaleur spécifique de YN et (YU)N présente une petite remontée à très basse température ($T < 3^\circ\text{K}$) : il y a certainement une contribution des impuretés de terres rares (la susceptibilité magnétique de l'échantillon de YN présente un terme en $1/T$ à $T < 50^\circ\text{K}$) à fort moment magnétique.

RESUME ET CONCLUSION

L'étude des propriétés électroniques des carbures et nitrures d'actinides nécessitait d'abord la mise au point d'un certain nombre de problèmes prêtant à contestation, relativement aux propriétés des états de valence 5f. C'est ce que nous avons essayé de faire dans le chapitre I, dont nous résumons ci-dessous les conclusions :

- Dans les carbures et nitrures d'actinides, la liaison est essentiellement assurée par les états d et s du métal, 2p du métalloïde. Les autres états de valence du métal sont de type f, très localisés et responsables de moments magnétiques ; ils ne participent pratiquement pas à la liaison (contrairement aux métaux d'actinides) mais sont quand même traversés par le niveau de Fermi, ce qui explique les très fortes chaleurs spécifiques électroniques et le nombre fractionnaire d'électrons 5f par atome d'actinide.

- La largeur de bande 5f par recouvrement d'orbitales atomiques est de l'ordre de 0,5 à 1 eV si on néglige le caractère ionique des composés ; elle est comparable à l'élargissement d'un niveau f par résonance avec la bande de conduction d-s-p. Cette largeur semble être portée dans UC à 2 ou 3 eV par suite des effets de couplage spin-orbite , de champ cristallin et d'hybridation avec les états d-s-p.

- Les valeurs des moments magnétiques localisés étant différentes de ce que donnent des configurations entières $5f^N$, nous avons essayé de déterminer le nombre d'électrons f dans nos composés à partir des mesures de paramètre cristallin (modèle métallo-covalent corrigé pour tenir compte d'effets ioniques) et de températures de fusion. La valence du métal dans nos composés est comprise entre 3 et 4. Le nombre d'électrons $5f$ est environ 2,5 dans UC, UN, U_2C_3 .

- Les états $5f$ se stabilisent et se localisent progressivement quand le nombre atomique augmente : ils se comportent probablement de manière "ionique" à partir de l'américium ou du curium. Ils sont soumis à de forts effets de couplage spin orbite ($\simeq 0,5$ eV : les états des ions M^{3+} et M^{4+} ne sont plus décrits correctement par l'approximation Russel-Saunders) et de champ cristallin ($\simeq 0,1$ à $0,5$ eV) ; nous avons calculé les moments magnétiques des ions à l'état libre et en présence de champ cristallin cubique.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique, résistivité électrique (entre 4 et $900^\circ K$) et chaleur spécifique (entre 1,3 et $10^\circ K$) sur des échantillons frittés. Nos échantillons sont loin d'être parfaits : les pollutions en carbone, azote, oxygène sont de l'ordre de 10^{-3} en poids ; les fluctuations de concentration dans les solutions solides (que nous ne pouvons faire diffuser au dessus de $1600^\circ C$, car elles se décomposaient alors dans nos conditions de travail) de l'ordre de 1 à 3 % dans les $U(C_{1-x}N_x)$, plus importantes dans les nitrures mixtes.

Nos mesures de propriétés physiques sont classiques. Les mesures de résistivité sur échantillons frittés posent de délicats problèmes de facteurs de forme.

- Nos mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique sur Th N confirment que ce composé se comporte pratiquement comme un nitrure interstitiel paramagnétique de métal de transition, malgré la présence de 0,5 états f dans les bandes de conduction.

- La très forte chaleur spécifique électronique de UN ($\gamma = 49,6$ m J /at.U / $^\circ K^2$) montre

bien la présence de bandes 5f très étroites au niveau de Fermi.

- Nos mesures de susceptibilité magnétique sur UN, U_2C_3 , NpC, NpN, montrent que ces composés portent des moments magnétiques localisés qui s'ordonnent à basse température. L'ordre magnétique ($T < 60^\circ K$) n'est pas prouvé pour U_2C_3 (cf annexe IV). On sait que, au contraire des composés ci-dessus, les carbures UC, UC_2 , Pu_2C_3 , ne présentent qu'un paramagnétisme indépendant de la température.

- La résistivité électrique de NpN est pratiquement indépendante de la température au dessus de la température de Curie.

- L'étude des carbonitrides d'uranium $U(C_{1-x}N_x)$ montre que ces composés sont antiferromagnétiques à $0^\circ K$ pour $0,88 < x \leq 1$ et paramagnétiques pour $0 \leq x < 0,88$. Aux alentours de la teneur critique $x_c \simeq 0,88$, on observe :

. des maximum de chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique (à $4^\circ K$), résistivité résiduelle ;

. l'existence d'un terme βT^3 de chaleur spécifique ($\beta < 0$) qui se superpose au terme de vibrations de réseau.

- Nos échantillons de $(Th_{1-x}U_x)N$ étaient mal diffusés et leur susceptibilité magnétique s'interprète probablement à l'aide de la théorie du superparamagnétisme.

- La chaleur spécifique électronique de $(U_{0,06}Y_{0,94})N$ par atome d'uranium est environ deux fois plus faible que dans le composé défini UN.

Toute interprétation (qui portera essentiellement sur les composés d'uranium, les seuls pour lesquels on ait un nombre important de résultats expérimentaux) devra tenir compte d'un certain nombre de faits expérimentaux en plus de ceux mentionnés plus haut. En particulier :

- UN, U_2C_3 , $PuC_{0,90}$ ont des moments ordonnés très faibles (au contraire de $NpC_{0,95}$) et une très faible anomalie de chaleur spécifique à la transition (qui n'a

été décelée que pour UN).

- Les chaleurs spécifiques électroniques γT à basse température sont plus fortes dans les composés antiferromagnétiques (UN, $U_2 C_3$) que dans les composés paramagnétiques (UC, UC_2).
- Les ordres magnétiques sont simples, contrairement aux composés de terres rares.
- Les résistivités électriques de UN et $U_2 C_3$ présentent une forte courbure négative dans la zone paramagnétique.
- Les propriétés électroniques de UC, UN, $U_2 C_3$, $U(C_{1-x} N_x)$ convergent à haute température. En particulier, les chaleurs spécifiques électroniques de UN et UC sont très inférieures à γT , respectivement d'un facteur 7 et d'un facteur 2 (à 800°C). Trois facteurs peuvent intervenir pour expliquer la différence de comportement entre les carbures et nitrures d'actinides et ceux de terres rares :

La délocalisation des électrons 5f

Les effets de champ cristallin

Un très faible nombre d'électrons de conduction de masse effective normale.

Nous avons discuté les deux premiers types d'effets, le premier de manière qualitative, le second à l'aide d'un modèle numérique très simple.

Le problème crucial est celui de l'absence de moments magnétiques localisés dans UC, UC_2 , $Pu_2 C_3$: cette absence est-elle gouvernée par la délocalisation des électrons 5f ou par un blocage total dû à l'effet du champ cristallin ?

Les mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique électronique ne sont pas très compatibles avec l'existence d'une bande 5f de largeur 0,5 eV au niveau de Fermi dans UC : cette bande doit être élargie à 2 ou 3 eV par les effets de couplage spin-orbite, champ cristallin, hybridations ; ceci baisse la

densité d'états au niveau de Fermi et peut expliquer l'absence de moments magnétiques localisés (condition de Stoner). La chaleur spécifique électronique de UC est probablement augmentée d'un facteur de l'ordre de 2 à basse température par les couplages électrons-phonons.

L'augmentation du caractère ionique peut expliquer l'apparition de l'antiferromagnétisme quand on passe de UC à UN (rétrécissement des bandes 5f), mais ne l'explique pas quand on passe de UC à U_2C_3 . On peut donc expliquer les très fortes chaleurs spécifiques électroniques de UN et U_2C_3 par un pic de densité d'états 5f au niveau de Fermi ; la largeur de ce pic serait d'environ 0,02 eV pour expliquer les variations thermiques de la chaleur spécifique électronique et de la résistivité. Mais nous préférons pour notre part invoquer pour expliquer ces phénomènes un fort couplage entre les électrons de conduction et les fluctuations de spin, couplage qui augmente la masse effective électronique. A cela plusieurs raisons, en particulier :

- le maximum de chaleur spécifique électronique des $U(C_{1-x}N_x)$ à la concentration $x = 0,88$ où disparaît l'ordre magnétique à grande distance.
- la chaleur spécifique électronique de $(U_{0,06}Y_{0,94})N$, où la contribution d'un atome d'uranium est deux fois plus faible que dans UN (ce dernier résultat demandant confirmation).

L'absence de moments magnétiques localisés dans certains carbures (UC, UC_2 , Pu_2C_3) s'explique peut être plus simplement par un effet de champ cristallin. Malheureusement, la théorie de l'effet combiné du champ cristallin et du couplage spin-orbite sur le magnétisme de bande ou de niveaux liés virtuels n'a pas encore été traitée. Nous ne pouvons donc pas conclure pour nos composés dont la valence est fractionnaire, comprise entre 3 et 4. Mais on remarque facilement que beaucoup de leurs propriétés sont voisines de celles d'ions M^{4+} en présence d'un champ cristallin de l'ordre de 0,05 à 0,5 eV. En particulier, on peut avoir un blocage total du moment de la configuration $5f^2$ ($J = 4$) (situation voisine de UC, UC_2) ou $5f^4$ ($J = 4$) (Pu_2C_3). Si le champ moléculaire est suffisamment fort, on peut stabiliser un moment permanent à 0°K par un mécanisme de type "Van Vleck" (cas de UN, U_2C_3).

Nos calculs montrent que l'on peut avoir un moment magnétique ordonné très faible et une très faible anomalie de chaleur spécifique au point de Neel. A haute température, le moment magnétique effectif augmente : déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss, augmentation thermique de la résistivité de désordre magnétique.

A ces phénomènes s'ajoutent peut être des effets de "superparamagnétisme" et en tout cas de fluctuations de concentration dans les solutions solides. Ces phénomènes sont difficiles à analyser par nos méthodes expérimentales qui sont des méthodes "globales" donnant une propriété physique moyenne pour un échantillon.

*
* *

En conclusion, la structure électronique des carbures et nitrures d'actinides paraît très complexe. Nous ne pouvons dans l'état actuel de nos connaissances séparer la contribution de la délocalisation des électrons f de celle du champ cristallin. Nous invoquons ces deux types d'explications, mais elles peuvent être jusqu'à un certain point contradictoires : par exemple, l'effet de champ cristallin invoqué dans UN est de l'ordre de 200°K, très inférieur à la largeur de bande 5f. Un schéma simple conciliant toutes ces vues consisterait à parler d'électrons 5f localisés (correspondant à l'ion M^{4+}) et d'électrons 5f participant aux bandes de conduction, les deux types d'états étant nettement découplés.

Ce type de découpage paraît malheureusement très artificiel.

L'ensemble de notre étude pose en tout cas des problèmes théoriques intéressants :

- le champ cristallin peut-il bloquer totalement le moment magnétique dans le cas de magnétisme de bande ou de niveaux liés virtuels f (en présence d'un fort couplage spin-orbite) ?

- Quelle est la nature des fluctuations de spin à très basse température dans certains de ces composés, en particulier UN et $U_2 C_3$?

- Quelle est la dépendance thermique de la résistivité de désordre de spin quand le moment magnétique effectif varie en fonction de la température par suite d'effets de champ cristallin ?

D'autre part, on peut envisager un certain nombre d'expériences qui éclaireront les problèmes qui se posent à nous :

- Susceptibilité magnétique d'autres carbures et nitrures d'actinides, en particulier des composés de protactinium (élément intermédiaire entre le thorium et l'uranium). En effet, le champ cristallin ne peut bloquer totalement le moment de l'ion Pa^{4+} .

- Mesures de susceptibilité magnétique sur les $U(C_{1-x} N_x)$ recuits à très haute température (2000°C) pour diminuer l'effet des fluctuations de concentration.

- Compléter les mesures sur les nitrures mixtes $(Y_{1-x} U_x) N$.

- R.M.N. sur les isotopes C^{13} ou N^{14} pour mesurer les susceptibilités magnétiques locales des $U(C_{1-x} N_x)$. Si tout uranium voisin d'un carbure ne possède pas de moment magnétique localisé, le Knight shift de C^{13} devrait peu varier avec la température.

- Etudier la dilution d'un composé ferromagnétique ($Np C$, US).

ANNEXE I

DIAGRAMMES ET CRISTALLOGRAPHIE

1 - LES CARBURES .

Seuls ont été étudiés les diagrammes Th-C, U-C, Pu-C, et un peu Np-C. Certains diagrammes proposés : Th-C $\square_{121}$, U-C $\square_{122}$, Pu-C $\square_{26}$ sont représentés figure 2.

- Les monocarbures, de structure cristalline C.F.C. type NaCl (figure 1) existent toujours, mais les phases "ThC", "NpC", "PuC" sont sous-stoechiométriques en carbone dans un large domaine de composition : les courbes de paramètres cristallins en fonction de la stoechiométrie $\square_{122}$, $\square_{24}$, $\square_{53}$ sont représentées sur la figure 4. Les valeurs extrapolées à la composition stoechiométrique sont données tableau III.

Il y a probablement des phénomènes d'ordre (à courte ou longue distance) des lacunes de carbone, comme dans le carbure de vanadium VC_{1-x} . Les problèmes non résolus de la phase ξ ($PuC_{0,66} \square_{53}$) et de la surstructure $ThC_{0,75} \square_{123}$ sont probablement liés à ces phénomènes.

- Les sesquicarbures U_2C_3 , Np_2C_3 , Pu_2C_3 (cubiques centrés de paramètres cristallins respectifs : 8,089, 8,102, et 8,126 Å $\square_{132}$) sont isomorphes. Pour U_2C_3 , le groupe spatial a été confirmé et les positions atomiques précisées par Mériel dans une étude de diffraction de neutrons sur un de nos échantillons $\square_{37}$. Le groupe spatial est $(I\bar{4}3d)$. Les 16 atomes d'uranium sont situés dans les sites 16 c (x, x, x avec $x = 0,0485 \pm 0,0002$) et les 24 atomes de carbone dans les sites 24 d (y, 0, 1/4, avec $y = 0,2872 \pm 0,0005$). La projection de la structure cristalline sur le plan (001) est représentée sur la figure 1. Il y a des paires d'atomes de carbone liés.

- Les dicarbures ThC_2 et UC_2 (NpC_2 et PuC_2 sont mal connus) présentent plusieurs formes cristallines en fonction de la température, correspondant à la libération progressive des degrés de liberté de rotation de paires d'atomes de carbone liés $\angle 124, 125 \angle$.
- Dans les carbures supérieurs d'actinides (M_2C_3 et MC_2), les atomes de carbone sont toujours liés par paires, la distance entre les deux atomes étant de l'ordre de celle correspondant à une liaison double ($1,35 \text{ \AA}$). Dans le tableau XV, nous donnons les distances interatomiques (en $\text{\AA}$) dans les carbures d'uranium.

Composé	Distances U-U		Distances U-C		Distances C-C	
UC	U - 12 U	$3,51 \text{ \AA}$	U - 6 C	$2,48 \text{ \AA}$	C-C	$3,51 \text{ \AA}$
U_2C_3	U - 3 U	$3,35 \text{ \AA}$	U - 3 C	$2,45 \text{ \AA}$	C-C	$1,42 \text{ \AA}$
	U - 2 U	$3,50 \text{ \AA}$	U - 3 C	$2,56 \text{ \AA}$		
	U - 6 U	$3,67 \text{ \AA}$	U - 3 C	$2,78 \text{ \AA}$		
$\text{UC}_{1,86}$ quadra- tique	U - 8 U	$3,90 \text{ \AA}$	U - 2 C	$2,32 \text{ \AA}$	C-C	$1,35 \text{ \AA}$
	U - 4 U	$3,53 \text{ \AA}$	U - 8 C	$2,58 \text{ \AA}$		

TABEAU XV : Distances interatomiques dans les Carbures d'Uranium.

2 - LES NITRURES

Les diagrammes connus sont Th-N, U-N, Pu-N, et à un moindre degré Np-N et Am-N.

- Les 5 actinides considérés forment tous avec l'azote un mononitrure stoechiométrique de formule MN, de structure cristalline NaCl. Les paramètres cristallins sont donnés tableau III. Des possibilités d'écarts à la stoechiométrie existent au dessus de 1500° C .
- Dans les diagrammes Np-N, Pu-N, Am-N, seul le mononitrure est connu. Le mononitrure d'américium n'a été fabriqué qu'une seule fois $\angle 126 \angle$

- Les diagrammes U-N [27] et Th-N [28] sont représentés figure 3 ; il existe des nitrures supérieurs dans ces deux cas.

Th_3N_4 est rhomboédrique ; le réseau constitué par les atomes de thorium correspond presque à un empilement de plans compacts : [A B A B C B C A C] [A B A ...] ou [$\Delta \nabla \Delta$ $\Delta \nabla \Delta$ $\Delta \nabla \Delta$] [$\Delta \nabla \Delta$...] (structure du samarium métallique [127]).

$\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ est hexagonal avec une structure de type La_2O_3 , mais ses conditions d'équilibre sont mal connues [79] .

$\alpha\text{-UN}_x$ est cubique avec $1,54 < x < 1,77$, ce qui peut correspondre à un UN_2 hypothétique (cubique de type CaF_2) lacunaire en azote, ou à un U_2N_3 (cubique centré de type Mn_2O_3) avec des atomes d'azote en insertion [128] .

Dans le cas des nitrures supérieurs d'uranium et de thorium, il n'y a pas de paires d'atomes d'azote liés. Les distances interatomiques sont données tableau XVI.

Composé	Distances	Métal-Métal	Distances	Métal-Azote
ThN	Th - 12 Th	3,65 Å	Th - 6 N	2,58 Å
Th_3N_4	Th - 6 Th	3,77 Å	$\text{Th}^{\text{I}} - 6\text{N}^{\text{II}}$	2,70 Å
	Th - 6 Th	3,87 Å	$\text{Th}^{\text{II}} - 4\text{N}^{\text{I}}$	2,34 Å
			$\text{Th}^{\text{II}} - 3\text{N}^{\text{II}}$	2,70 Å
UN	U - 12 U	3,46 Å	U - 6N	2,445 Å
$\text{UN}_{1,77}$	$\sim \text{U} - 12 \text{U}$	$\sim 3,76 \text{ Å}$	U - N	$\sim 2,30 \text{ Å}$

TABEAU XVI : Distances interatomiques dans les nitrures d'Uranium et Thorium.

- Tous les nitrures d'actinides se dissocient sous vide à haute température, les mononitrures étant plus stables que les nitrures supérieurs (voir § II-1-c).

ANNEXE II

CALCUL DU MOMENT MAGNETIQUE DES QUADRUPLETS Γ_8

Dans le cas d'un quadruplet Γ_8 , l'effet Zeeman est anisotrope ; quand on applique un champ magnétique H , les quatre niveaux ne sont pas également espacés (voir figure 34).

L'effet Zeeman peut être décrit par l'hamiltonien de spin effectif [129] :

$$\mathcal{H} = g \mu_B (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + f \mu_B (H_x S_x^3 + H_y S_y^3 + H_z S_z^3)$$

- g et f sont deux paramètres indépendants décrivant l'effet Zeeman,

- H_x, H_y, H_z composantes du champ magnétique appliqué,

- S_x, S_y, S_z composantes de l'opérateur de spin $\vec{S}$.

Les éléments de matrice de $\mathcal{H}$ sont en correspondance biunivoque avec ceux de l'opérateur Zeeman $g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J}$ agissant sur les fonctions d'onde du quadruplet, à condition de faire correspondre aux états du quadruplet des états de spin fictif $|+\frac{3}{2}\rangle, |+\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle$. La correspondance n'est pas quelconque ; l'hamiltonien $\mathcal{H}$ a des éléments de matrice non nuls entre états dont les nombres quantiques S_z diffèrent de 1 ou de 3, mais non pas de 2.

Sur la figure 34, nous donnons l'effet Zeeman du quadruplet $\Gamma_8^{(1)}$ issu du multiplet $J = 9/2$, le champ magnétique appliqué étant parallèle à la direction (001) : les fonctions d'onde et énergies sont identifiées [46] .

Dans le cas de $J = 9/2$, les moments magnétiques des deux quadruplets $\Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_8^{(2)}$ dépendent de la valeur du paramètre x du champ cristallin.

Si $\pm a \mu_B H_z$ et $b \mu_B H_z$ sont les énergies des niveaux quand on applique le champ H_z parallèle à (001), le moment magnétique ordonné parallèlement à la direction (001), vaut la plus grande des deux valeurs $|a| \mu_B$ ou $|b| \mu_B$.

On montre [129] qu'à haute température, le moment effectif paramagnétique devient isotrope (si $K_B T \gg \mu_B H$). Le calcul peut alors être effectué en se limitant à une décomposition due au champ magnétique parallèle à (001), et on trouve facilement :

$$p = \sqrt{\frac{3(a^2 + b^2)}{2}} \mu_B$$

Dans le tableau XVII, nous donnons les valeurs de a , b , $\mu_z(001)$ p , pour les quadruplets $\Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_8^{(2)}$ issus du multiplet $J = 9/2$, dans l'approximation Russel-Saunders ($g_J = 0,727$) et en négligeant les mélanges entre multiplets.

La correspondance biunivoque se fait :

- entre le spin fictif $|\pm 1/2\rangle$ et la fonction d'onde du quadruplet : $a_1 |\pm 9/2\rangle + a_2 |\pm 1/2\rangle + a_3 |\mp 7/2\rangle$ d'une part ;
- entre le spin fictif $|\pm 3/2\rangle$ et la fonction d'onde $b_1 |\mp 5/2\rangle + b_2 |\pm 3/2\rangle$ d'autre part.

On a :

$$a = g_J (9/2 a_1^2 + 1/2 a_2^2 - 7/2 a_3^2)$$

et

$$b = g_J (-5/2 b_1^2 + 3/2 b_2^2) .$$

x	a	b	μ_z (001)	p
1	- 2,27	- 1,12	2,27	3,10
0,8	- 2,36	- 0,91	2,36	3,10
0,6	- 2,39	- 0,70	2,39	3,05
0,4	- 2,38	- 0,51	2,38	2,98
0,2	- 2,34	- 0,35	2,34	2,90
0	- 2,28	- 0,21	2,28	2,80
- 0,2	- 2,17	- 0,03	2,17	2,66
- 0,4	- 1,75	+ 0,41	1,75	2,20
- 0,6	+ 0,15	+ 1,05	1,05	1,30
- 0,8	+ 1,74	+ 0,71	1,74	2,30
- 1	+ 2,03	+ 0,39	2,03	2,53

QUADRUPLLET Γ_8^1

x	a	b	μ_z (001)	p
1	2,03	- 0,39	2,03	2,53
0,8	2,12	- 0,18	2,12	2,60
0,6	2,15	0,02	2,15	2,64
0,4	2,14	0,21	2,14	2,63
0,2	2,09	0,38	2,09	2,60
0	2,03	0,52	2,03	2,57
- 0,2	1,92	0,71	1,92	2,51
- 0,4	1,51	1,13	1,51	2,31
- 0,6	- 0,40	1,81	1,81	2,27
- 0,8	- 1,98	1,44	1,98	2,99
- 1,0	- 2,27	1,12	2,27	3,10

QUADRUPLLET Γ_8^2

TABEAU XVII : MOMENTS MAGNETIQUES DES QUADRUPLETS Γ_8^1 ISSUS DE $J = 9/2$

ANNEXE III

PROPRIETES PHYSIQUES DES CARBURES ET NITRURES D'ACTINIDES

Rappel Bibliographique

SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES [68, 70, 73, 74, 78, 79, 80, 128, 130, 146] (voir tableau IX). Les susceptibilités magnétiques de UC [73, 74] et Pu_2C_3 [130] sont pratiquement indépendantes de la température en-dessous de 300°K ; elles décroissent lentement à haute température (voir figures 15 et 21).

Dans le cas de PuC_{1-x} (fig. 21), on voit que le moment paramagnétique (environ $1,5 \mu_B$) ne varie pratiquement pas en fonction de la stoechiométrie et des teneurs en azote et oxygène dissous, contrairement à la température paramagnétique ($\theta_p > 0$) et à la susceptibilité de basse température ($T < 120^\circ\text{K}$) qui comporte deux anomalies à des températures respectives T_{N1} et T_{N2} ($T_{N1} > T_{N2}$). D'après la diffraction de neutrons [131], T_{N1} est probablement une température de Neel : elle varie d'ailleurs parallèlement à θ_p en fonction de la composition des échantillons. Dans tous les composés de plutonium, les effets d'autoirradiation à basse température compliquent les phénomènes d'ordre magnétique (en particulier, expliquent peut-être l'anomalie T_{N2} dans PuC_{1-x}) et faussent probablement les mesures de température en-dessous de 20°K.

RESISTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE [25, 31, 55, 60, 66, 68, 69, 81, 146]

- Le problème de la supraconduction de ThC [68] reste posé, car aucune anomalie n'a été observée en chaleur spécifique [8].

- La résistivité de PuC_{1-x} est remarquable (fig. 20) : indépendante de la température de 100 à 1200°K [25, 68] elle présente un changement de pente à la température de Neel T_{N1} et tend à 0°K vers une valeur supérieure à celle des hautes températures mais finie [68].

Pour expliquer ce comportement, Costa et Lallement [69] avaient invoqué deux types d'explications : changement de la symétrie générale du réseau associé à l'apparition de super zones de Brillouin (liées à l'ordre antiferromagnétique) et perturbant la surface de Fermi [133], et résistivité résiduelle d'origine magnétique associée à l'existence des impuretés et surtout des lacunes en carbone qui perturbent l'orientation des moments magnétiques dans leur voisinage [116]. De plus, il peut y avoir des effets d'autoirradiation à basse température. Enfin, il faut insister sur l'aspect "semi métal" de $\text{PuC}_{0,90}$: de fortes résistivités métalliques pratiquement indépendantes de la température s'observent dans TiO et VO [134] ; le composé $(\text{U}_{0,67}\text{Pu}_{0,33})\text{S}$ présente un comportement analogue à celui de PuC à sa température de Curie (US est métallique, PuS probablement semi conducteur [70]).

- Les résistivités de PuN et Pu_2C_3 [66] sont très fortes car elles ont été mesurées sur des échantillons frittés de forte porosité ($\sim 25\%$ en volume) ; le coude vers 120°K , qui apparaît également sur les courbes de pouvoir thermoélectrique [66] ne correspond pas à une anomalie magnétique.

Chaleurs spécifiques [8, 72, 75, 88, 134, 136, 137]

- Les valeurs de γ tirées des mesures entre 1 et 10°K sont données tableau IX.

- Aucune anomalie n'a été observée sur $\text{PuC}_{0,90}$ [134] à la température de Neel probable T_{N1} (~ 50 à 100°K).

- Les mesures de chaleur spécifique à haute température montrent que la chaleur spécifique électronique de UC (ou UN) est très inférieure à la valeur γT . A partir des valeurs de chaleur spécifique mesurées ou citées par Affortit [88] (en tenant compte de C_v réseau ~ 12 cal/mole/ $^\circ\text{K}$ à haute température et des valeurs estimées de $C_p - C_v$ [82]), on peut tirer :

$$\begin{aligned} & (C_v \text{ élect} < 5,7 \text{ joules à } 800^\circ\text{K} \text{ alors que } \gamma T = 39,7 \text{ joules} \\ \text{pour UN} & \left(\begin{aligned} & \frac{dC_v \text{ élect}}{dT} < 15 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \text{ entre } 800 \text{ et } 2000^\circ\text{K} \text{ alors que} \\ & \gamma = 49,6 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

(La baisse du coefficient γ à haute température se fait très progressivement : elle ne s'accompagne d'aucune anomalie sur la courbe de chaleur spécifique mesurée expérimentalement).

pour UC $\left(\begin{array}{l} C_{v\text{élect}} < 8 \text{ joules à } 800^\circ\text{K} \text{ alors que } \gamma T = 15,0 \text{ joules} \\ \left(\frac{dC_{v\text{élect}}}{dT} < 12 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \text{ entre } 800 \text{ et } 1500^\circ\text{K} \text{ alors que } \right. \\ \left. \gamma \sim 19 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \right) \end{array} \right.$

Diffraction de neutrons /-9, 37, 85, 131_7

Les structures antiferromagnétiques (UN, $\text{PuC}_{0,90}$, $\text{NpC}_{0,96}$ entre 190 et 320°K) sont identiques ; la maille magnétique est tétra-gonale ; les spins sont orientés suivant la direction (100) ; il s'agit d'un empilement antiferromagnétique simple de plans (100) ferromagnétiques, empilement dont la période a_0 est égale au paramètre cristallin (voir figure 22).

La structure ferromagnétique de $\text{NpC}_{0,96}$ ($T < 190^\circ\text{K}$) est pro-bablement simple /-85_7. Les valeurs des moments magnétiques ordonnés sont donnés tableau IX.

Courbes de dilatation à basse température /-138, 139_7

Résonance magnétique nucléaire /-140, 141_7

On a mesuré le Knight-Shift sur le carbone (isotope 13) dans ThC , ThC_2 , UC, U_2C_3 , UC_2 /-140_7 et sur l'azote (isotope 14) dans ThN et UN /-141_7. Le Knight-Shift est bien une fonction linéaire de la susceptibilité magnétique : $K(T) = K_0 + \alpha\chi(T)$ (entre 77 et 300°K). Le Knight-Shift de C^{13} est négatif dans les carbures de thorium, celui de N^{14} positif dans ThN , bien que les chaleurs spécifiques électroniques et les susceptibilités magnétiques soient très voisines dans les deux cas : cela tient probablement au fait que les fonctions d'onde des bandes de liaison ont dans la sphère métalloïde un carac-tère 2p beaucoup plus marqué dans ThN que dans ThC .

Constantes élastiques /-33, 34, 82, 142_7

Diffusivité et conductibilité thermiques (en particulier /-25,143,144_7

Rayons X (sur UC, permettent d'estimer $\theta_D \sim 265^\circ\text{K}$ /-145_7).

ANNEXE IV

LE PROBLEME DE L'EXISTENCE D'UN ORDRE MAGNETIQUE DANS U_2C_3

Nous avons mesuré un maximum de susceptibilité magnétique vers 60°K dans U_2C_3 (§ III-2-c), alors que Costa et Lallement ont observé un fort changement de pente de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique dans cette même région de température [78]. On pouvait penser que U_2C_3 devenait antiferromagnétique à basse température, bien que Westrum [136] ainsi que Andon et al [137] n'aient pas décelé d'anomalie de chaleur spécifique.

Diffraction de neutrons [37]

Pour montrer l'existence d'un éventuel ordre magnétique à basse température, nous avons demandé à M. Meriel [37] de faire un spectre de diffraction de neutrons sur un de nos échantillons (voir annexe I). Les résultats de son étude ont été négatifs : à l'agitation thermique près, les spectres de diffraction à 4 et 300°K étaient identiques ; on n'observait aucune manifestation de l'existence d'une structure magnétique ordonnée à 4°K.

On ne peut cependant exclure qu'une telle structure n'ait pu être décelée par suite d'une valeur trop faible du moment magnétique de l'uranium. Même si c'est le cas, on ne peut fixer avec certitude une limite supérieure de la valeur de ce moment, parce qu'elle dépend du type de structure magnétique invoquée. Dans un modèle où les 16 atomes d'uranium de la maille se partagent en deux groupes occupant les sites 8a du groupe d'espace $I 2_1 3$ (sous groupe de $I \bar{4}3 d$) et ayant leurs moments antiparallèles, la valeur maximum de moment décelable serait $0,4 \mu_B$. Mais il peut exister bien d'autres structures antiferromagnétiques possibles.

Mesures d'aimantation par champ pulsé [37]

Dans l'espoir d'obtenir des renseignements supplémentaires, des mesures d'aimantation en champs pulsés ont été faites à 4,2°K sur ce même échantillon de U_2C_3 . Jusqu'à 10 Ts l'aimantation, très faible,

est, à la précision des mesures, une fonction linéaire du champ. On n'observe aucun début de saturation. On ne peut donc décider si U_2C_3 est antiferromagnétique ou paramagnétique à 4,2°K. A titre de comparaison, des mesures identiques ont été faites sur un échantillon de UN antiferromagnétique à 4,2°K. Les résultats sont très semblables à ceux obtenus pour U_2C_3 : l'aimantation est fonction linéaire du champ; à 18 Ts, on n'observe aucun début de saturation et pour cette valeur du champ, l'aimantation est d'environ $0,1 \mu_B$ par atome d'uranium alors que le moment dans la structure magnétique ordonnée vaut $0,75 \mu_B$ par atome [97].

Conclusion

Le problème d'un ordre antiferromagnétique dans U_2C_3 en-dessous de 60°K reste donc posé. Si un tel ordre existe, le moment de l'atome d'uranium dans l'état ordonné doit être très faible. Le cas de U_2C_3 paraît très voisin de celui de UN où l'anomalie de chaleur spécifique à la transition magnétique est très faible [967] et le moment magnétique dans l'état ordonné ($0,75 \mu_B$ [97]) est très inférieur à celui mesuré dans la zone paramagnétique (2 à 3 μ_B , cf § III-2-B).

Cette similitude nous incite à penser malgré tout que U_2C_3 est antiferromagnétique en-dessous de 60°K. Le modèle d'antiferromagnétisme de Van Vleck associé à un effet de champ cristallin, décrit § III-5-B, peut justement permettre d'obtenir une anomalie de chaleur spécifique aussi faible que l'on veut à la transition magnétique, associée à un très faible moment ordonné. Deux indications vont dans ce sens :

- Les changements de pente de la résistivité et de la susceptibilité aux alentours de 60°K sont assez étalés en température (mais peuvent être expliqués par d'autres facteurs).
- Si on compare la chaleur spécifique de U_2C_3 à celle de UC + UC_2 , en utilisant les mesures de Andon et al [1377], on constate que $C_p(U_2C_3 - UC - UC_2)$ passe par un maximum aux alentours de 80°K ; à 80°K, $C_p(UC_{1,5}) = 5,895 \text{ cal/°K/mole}$ et $1/2 C_p(UC) + 1/2 C_p(UC_2) = 5,004 \text{ cal/°K/mole}$.

Il s'agit peut-être d'une anomalie de Schottky.

- La résistivité électrique de U_2C_3 croît également très vite entre 60 et 300°K et semble se saturer à haute température : on peut penser, comme pour UN, à une apparition thermique de moments magnétiques

desordonnés.

Enfin, à partir des mesures de Andon [137] et Westrum [136] on peut extrapoler pour U_2C_3 une chaleur spécifique électronique de l'ordre de celle de UN en-dessous de 10°K (et très supérieure à celles de UC et UC_2 [8]) : $\gamma \sim 40$ mJ/mole/°K². Comme pour UN, la masse effective électronique doit être fortement accrue par couplage avec les fluctuations de spin, ce qui est encore en faveur de l'existence d'antiferromagnétisme dans U_2C_3 à très basse température.

BIBLIOGRAPHIE

- /1 ERN V. et SWITENDICK A.C., Phys. Rev. (1965), 137 A, 1927
- /2 COSTA P., Thèse (Orsay 1968)
- /3 LALLEMENT R., Rapport CEA-R 3043 (1966)
- /4 VEYSSIE J.J., Thèse (Grenoble 1965)
- /5 CICELY RIDLEY E., Proc. Phys. Soc. (1958) A 247, 199
- /6 de GENNES P.G., C.R. Acad. Sc. Paris (1958) 247, 1836
- /7 FRIEDEL J., Rapport CEA n° 766 (1958)
- /8 HARNESS J.B. et al, Brit. J. Appl. Phys. (1964) 15, 963
- /9 CURRY N.A., Proc. Phys. Soc. (1965) 86, 1193
- /10 HERMAN F. et SKILLMAN S, Atomic Structure Calculations
(1963), Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey
- /11 LEHMAN G.W., Phys. Rev. (1960) 117, 6, 1493
- /12 KMETKO E.A. et WABER J.T., Plutonium 1965 (1967), p. 244
Chapman and Hall of the Institute of Metals, Londres
- /13 LEHMAN G.W., Phys. Rev. (1959) 116, 4, 846
- /14 DIMMOCK J.O. et FREEMAN A.J., Phys. Rev. Letters (1964), 13
25, 750
- /15 COQBLIN B. et BLANDIN A., Advances in Physics (1968) 17, 67,
281
- /16 CARNALL W.T. et WYBOURNE B.J., J. Chem. Phys. (1964) 40, 11
3428

- /17_7 FRIEDEL J., Physics of Metals, Tome 1, électrons (1969)
p. 340, Cambridge University Press
- /18_7 BANSAL B.M., Rapport UCRL 16782 (1966)
- /19_7 ZACHARIASEN W.H., The Metal Plutonium (1961) p. 99,
The University of Chicago Press, Chicago
- /20_7 Mc WHAN D.B., Thèse (Berkeley, Californie, Mai 1961),
Rapport UCRL-9695
- /21_7 COSTA P. et CONTE R.R., International Symposium on
Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology
AIME (Août 1964), p. 3
- /22_7 Rayons ioniques tirés de "Handbook of Chemistry and Physics"
50e édition (1969-70), p. F.152, édité par "The
Chemical Rubber Co"
- /23_7 SIENKO M.J. et al, "Inorganic Chemistry" (1965), W.A.
Benjamin Inc., New York
- /24_7 NEVITT M.V., Rapport ANL 6868 (1963), 312
- /25_7 KRUGER O.L., MOSER J.B., J. Chem. Phys. (1967) 46, 891
- /26_7 MULFORD R.N.R. et al, Plutonium 1960 (1961), p. 301
Cleaver-Hume Press Ltd
- /27_7 BENZ R., Rapport LA-2942 (1964)
- /28_7 BENZ R. et al, J. Am. Chem. Soc. (1967), 89, 191
- /29_7 SEDDON B.J., Rapport DEG 120 (R), UKAEA (1960 remis à
jour en 1964)
- /30_7 SEDDON B.J., Rapport TRG 1601 (R), UKAEA (1968)

- /-31_7 AUSKERN A.B. et ARONSON S., J. Phys. Chem. Solids (1967),
28, 1069
- /-32_7 OETTING F.L., Chemical Review (1967) 67, 3, 261
- /-33_7 PADEL A., Thèse (Orsay 1969)
- /-34_7 PADEL A. et al. A paraître dans J. Nucl. Mat.
- /-35_7 BENZ R., J. Nucl. Mat. (1969), 31, 93
- /-36_7 DANAN J. et al, Sol. State Com. (1969) 7, 1103
- /-37_7 de NOVION C.H., KREBS J.P., MERIEL P., C.R. Acad. Sc. Paris
(1966) 263, 457, série B
- /-38_7 CONWAY J.G., J. Chem. Phys., (1959) 31, 4, 1002
- /-39_7 WYBOURNE B.G., J. Chem. Phys. (1962) 36, 9, 2301
- /-40_7 LÄMMERMAN H. et CONWAY J.G., J. Chem. Phys. (1963) 38,1,259
- /-41_7 ROSS J.W. et LAM D.J., J. Appl. Phys. (1967) 38, 3, 1451
- /-42_7 LEWIS W.B., ELLIOTT N., J. Chem. Phys. (1957) 27, 4, 904
- /-43_7 WYBOURNE B.G., Spectroscopic Properties of Rare Earths (1964)
Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York
- /-44_7 WINTER J.M., Journal de Physique (1965) 26, 41
- /-45_7 STEVENS K.W.H., Proc. Phys. Soc. London (1952) A 65, 209
- /-46_7 LEA K.R., LEASK et WOLF, J. Phys. Chem. Solids (1962) 23,1381
- /-47_7 Mc LAUGHLIN R., J. Chem. Phys. (1962) 36, 10, 2699
- /-48_7 RAHMAN H.U. et RUNCIMAN W.A., J. Phys. Chem. Solids (1966)
27, 1833

- /-49_7 RAPHAEL G., LALLEMENT R., Sol. State Com. (1968) 6, 383
- /-50_7 GRUEN, MALM, WEINSTOCK, J. Chem. Phys. (1956) 24, 905
- /-51_7 HACKER H. Jr., LIN M.S., WESTRUM E.F. Jr., "Magnetic
Susceptibility of several rare earth oxides" dans
"Fourth Rare Earth Research Conference, Session I"
(22-25 Avril 1964, Phoenix, Arizona)
- /-52_7 SCHUMACHER D.P., WALLACE W.E., J. Appl. Physics (1965)
36, 3, 984
- /-53_7 PASCARD R., 4e Plansee Seminar (1962) p. 387 (Reutte)
- /-54_7 ANSELIN F., Rapport CEA-R 2988 (1966)
- /-55_7 de NOVION C.H., LORENZELLI R., J. Phys. Chem. Solids (1968)
29, 1901
- /-56_7 MELAMED J., Communication personnelle
- /-57_7 MURRAY J.R., J. Inst. Metals (1958-1959) 87, 94
- /-58_7 SCHEINHARTZ I. et al, Nucl. Sci. Abstr. (1961) 15, 7777
- /-59_7 GATESOUBE J.P., Communication personnelle
- /-60_7 MOSER J.B. et al, "Electrical Properties of some Actinide
Compounds" dans "Conference on Electrical and Magnetic
Ceramics" (1966), Londres
- /-61_7 BLAISE A. et PEUCH M.A., Rapport CEA 2187 (1962)
- /-62_7 RAPHAEL G., Rapport CEA-R 3722 (1969)
- /-63_7 CAUDRON R. et al, J. Phys. Chem. Solids (1970) 31, 291
- /-64_7 BERG W.T., Phys. Rev. (1968) 167, 3, 583
- /-65_7 GROFF A., Communication personnelle

- /66_7 COSTA P. et al, International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology (Août 1964) p. 83, AIME
- /67_7 VAN CRAEYNEST J.C., Communication personnelle
- /68_7 COSTA P. et LALLEMENT R., J. Phys. Chem. Solids (1964) 25, 559
- /69_7 LALLEMENT R., COSTA P., PASCARD R., J. Phys. Chem. Solids (1965) 26, 1255
- /70_7 RAPHAEL G., Rapport CEA-R 3912 (1969)
- /71_7 DANAN J., Thèse en cours
- /72_7 de COMBARIEU A. et al, Compte rendu Acad. Sc. Paris (1963) 256, 5518
- /73_7 BATES L.F. et UNSTEAD P.B., Brit. J. Appl. Phys. (1964) 15, 543
- /74_7 LAM D.J. et al, Plutonium 1965 (1967) p. 274, Chapman and Hall of the Institute of Metals, Londres
- /75_7 SCARBROUGH J.O. et al, Phys. Rev. (1968) 176, 666
- /76_7 MULAY L.N., Magnetic Susceptibilities (1963), John Wiley and Sons, New York
- /77_7 ANGUS W.R., Proc. Roy. Soc. (1932) A 136, 569
- /78_7 ARONSON S. et AUSKERN A.S., J. Chem. Phys. (1968) 48, 4, 1760
- /79_7 ALLBUTT M. et al, International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology (1964) p. 65, AIME
- /80_7 TRZEBIATOWSKI W. et al, Bull. Acad. Polonaise Sci. Ser. Sci. Chim. X, 395 (1962)
- /81_7 MOORE J.P. et al, J. Am. Ceram. Soc. (1970) 53, 2, 76

- /82_7 PADEL A. et de NOVION C.H., J. Nucl. Mat. (1969) 33, 40
- /83_7 MOTT N.F. et JONES H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys (1958), Dover Publ., New York
- /84_7 KITTEL C., Théorie quantique du solide (1967) p. 67, Dunod Paris
- /85_7 LANDER G.H. et al, J. Phys. Chem. Solids (1969) 30, 733
- /86_7 MEADEN G.T., Electrical Resistance of Metals, Heywood, London
- /87_7 BERTON A., Thèse (Grenoble, 1967)
- /88_7 AFFORTIT C., High Temperatures - High Pressures (1969) 1, 27
- /89_7 STONER E.C., Rep. Progress Phys. (1946-1947) 9, 43
- /90_7 LENGART P., J. Phys. Chem. Solids (1967) 28, 2011
- /91_7 LEDERER P., Thèse (Orsay, 1967)
- /92_7 CYROT M., A paraître
- /93_7 EDWARDS D.M., Proc. Roy. Soc. (1962) 269 A, 338
- /94_7 CLOGSTON A.M., Phys. Rev. (1964) 136, 1A, 178
- /95_7 KREBS K., Phys. Letters (1963), 6, 1, 31
- /96_7 WESTRUM E.F. Jr. et BARBER C.M., J. Chem. Phys. (1966) 45, 3, 635
- /97_7 MOTT N.F., Advances in Physics (1964) 13, 51, 325
- /98_7 DONIACH S. et ENGELSBERG S., Phys. Rev. Letters (1966) 17, 14, 750
- /99_7 CASTAING J. et al, Sol. State Comm. (1969) 7, 1453

- /-100_7 SCHINDLER A.I. et RICE M.J., Phys. Rev. (1967) 164, 2, 759
- /-101_7 de GENNES P.G. et FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids (1958)4,71
- /-102_7 GRUNZWEIG-GENOSSAR J. et al, Phys. Rev. (1968) 173, 2, 562
- /-103_7 BLUME M., Phys. Rev. (1966) 141, 2, 517
- /-104_7 BOZORTH R.M. et VAN VLECK J.H., Phys. Rev. (1960) 118,6,1493
- /-105_7 HERPIN A., Théorie du magnétisme (1968) P.U.F., Paris
- /-106_7 AUSTIN A.E., GERDS A.F., Rapport BMI 1272, UC 25,
Metallurgy and Ceramics (1958)
- /-107_7 WILLIAMS J. et SAMBELL R.A.J., J. Less Common Metals
(1959) 1, 217
- /-108_7 BARRETT C. et MASSALSKI T.B., Structure of Metals (3e éd.
1966), p. 156, Mc GrawHill (New York)
- /-109_7 HAHN A. et WOHLFARTH E.P., Helv. Phys. Acta. (1968) 41,8,857
- /-110_7 MARSHALL W., Phys. Rev. (1960) 118, 6, 1519
- /-111_7 OHMICHII T. et KIKUCHI T., J. Nucl.Sc. and Techn. (1969)
6, 2, 101
- /-112_7 CHOUTEAUX G. et al, Phys. Rev. Letters (1968) 21, 15, 1082
- /-113_7 BUCHER E. et al, Phys. Rev. Letters (1967) 18, 25, 1125
- /-114_7 FULDE P. et LUTHER A., Phys. Rev. (1968) 170, 2, 570
- /-115_7 LEDERER P. et MILLS D.C., Phys. Rev. (1968) 165, 3, 837
- /-116_7 ROCHER Y.A., J. Phys. Radium (1961) 22, 367
- /-117_7 HAGA E., Proc. Phys. Soc. (1967) 91, 169
- /-118_7 FRIEDEL J., J. Phys. Rad. (1962) 23, 692

- /119_7 LEE H.M. et BARRET L.R., J. Nucl. Mat. (1968) 27, 275
- /120_7 LORENZELLI R., Rapport CEA-R 3536 (1968)
- /121_7 BENZ R. et STONE P.L., High Temp. Science (1969) 1, 114
- /122_7 STORMS E.K., The Refractory Carbides (1967) Academic Press
New York, London
- /123_7 LORENZELLI R. et de DIEULEVEULT I., J. Nucl. Mat. (1969)
29, 349
- /124_7 LANGER S. et al, International Symposium on Compounds of
Interest in Nuclear Reactor Technology (1964)p.359 AIME
- /125_7 BOWMAN A.L. et al, Acta Cryst. (1966) 21, 670
- /126_7 AKIMOTO Y., J. Inorg. Nucl. Chem. (1967) 29, 2650
- /127_7 BENZ R. et ZACHARIASEN W.H., Acta Cryst. (1966) 21, 838
- /128_7 TRZEBIATOWSKI W. et al, Bull. Acad. Polon Sci. Ser. Sci.
Chim. (1964) 12, 10, 681
- /129_7 BLEANEY B., Proc. Phys. Soc. (1959) 73, 937
- /130_7 RAPHAEL G. et de NOVION C.H., Sol. State Comm. (1969) 7, 791
- /131_7 GREEN J.L. et al, J. Nucl. Mat. (1970) 34, 281
- /132_7 LORENZELLI R., C.R. Acad. Sc. Paris (1968) 266, série C, 900
- /133_7 MACKINTOSH A.R., Phys. Rev. Letters (1962) 9, 3, 90
- /134_7 SUTCLIFFE P. et LEE J.A., Cités dans le "Pannel de Vienne
1969" sur les carbures d'actinides (IAEA, Vienne, 1970)
- /135_7 MARCON J.P., Rapport CEA-R 3919 (1969)

- /136_7 FARR J.D., WESTRUM E.P. et al, Advances in Thermophysical Properties at extreme temperatures and pressures (1965) p. 162, The American Society of Mechanical Engineers, New York
- /137_7 ANDON R.J.L. et al, Trans. Faraday Soc. (1964) 60, n° 498, part 6, P. 1030
- /138_7 JACQUEMIN J., Thèse (Orsay, 1970)
- /139_7 MARPLES J.A.C., A paraître dans J. Phys. Chem. Solids (1970)
- /140_7 LEWIS W.B. et al, Phys. Rev. (1968) 170, 455
- /141_7 KUZNIETZ M., Phys. Rev. (1969) 180, 476
- /142_7 GRAHAM L.J., CHANG R., International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology (1964), p.409 AIME
- /143_7 RADOSEVITCH L.G. et WILLIAMS W.S., J. Am. Ceram. Soc. (1969) 52, 9, 514
- /144_7 VAN CRAEYNST J.C. et al, Proceedings of the Eighth Conference on Thermal Conductivity (1969) p. 587, Plenum Press, New York
- /145_7 COLELLA et al, Phys. Stat. Sol. (1969) 36, 135
- /146_7 LERNER P. et ACCARY A., dans "Propriétés thermodynamiques physiques et structurales des dérivés semi-métalliques" (1965) p. 509, Orsay, Editions du CNRS.
- /147_7 de NOVION C.H. et al, publié dans la "Conference sur les propriétés thermodynamiques physiques et structurales des dérivés semi-métalliques" (1965), Orsay
- /148_7 LEDERER P. et al, à paraître
- /149_7 de NOVION C.H. et al, Phys. Letters (1965) 19, 6, 455

- [150] ELLIOTT R.J., Phys. Rev. (1954) 94, 3, 564
- [151] de GENNES P.G. et al, J. Phys. Chem. Solids
(1959) 11, 105
- [152] SATO H. et ARROTT A., J. Phys. Chem. Solids
(1959) 10, 19
- [153] MORIYA T., Phys. Rev. Letters (1970) 24, 25, 1433.

Manuscrit reçu le 5 octobre 1970

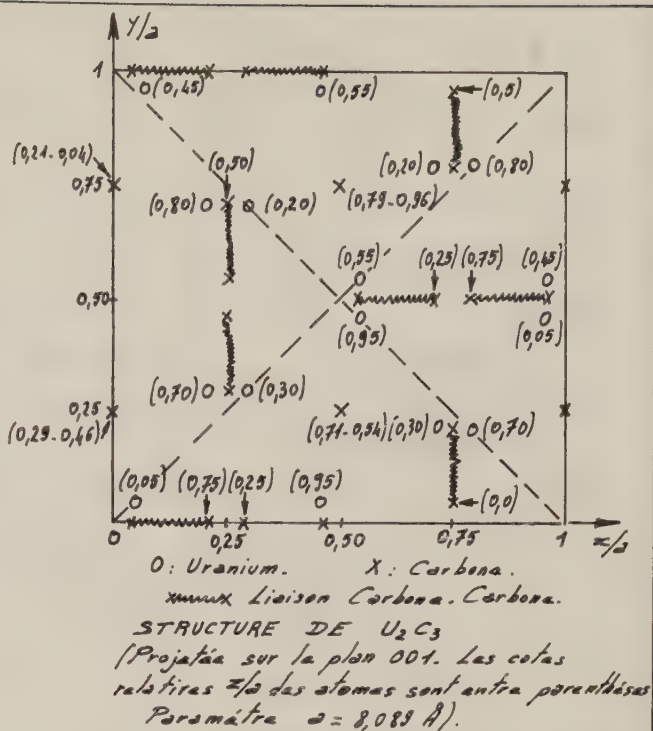
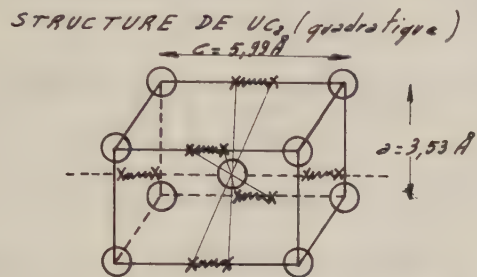
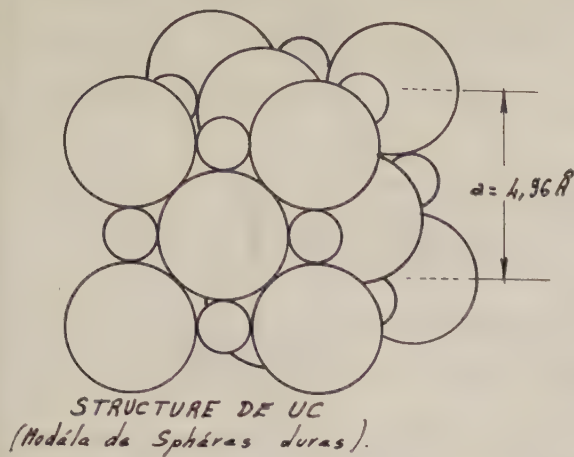


Fig. 1. - STRUCTURES CRISTALLINES DE UC. U₂C₃. UC₂

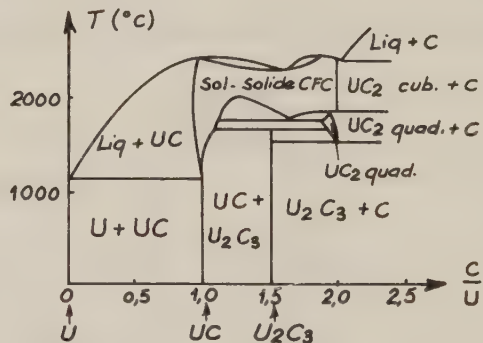
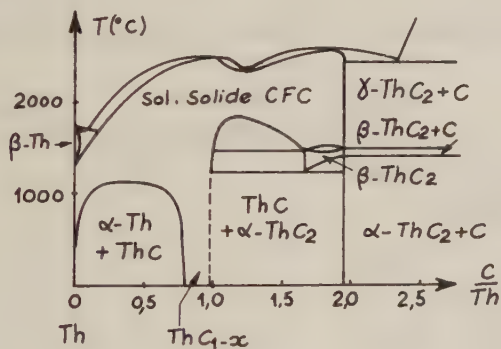


DIAGRAMME Pu-C (inspiré de [26])

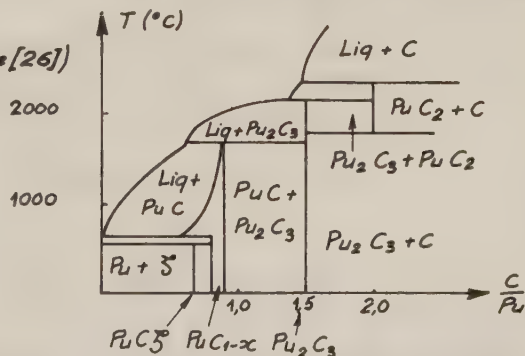


FIGURE 2: DIAGRAMMES
THORIUM - CARBONE
URANIUM - CARBONE
PLUTONIUM - CARBONE

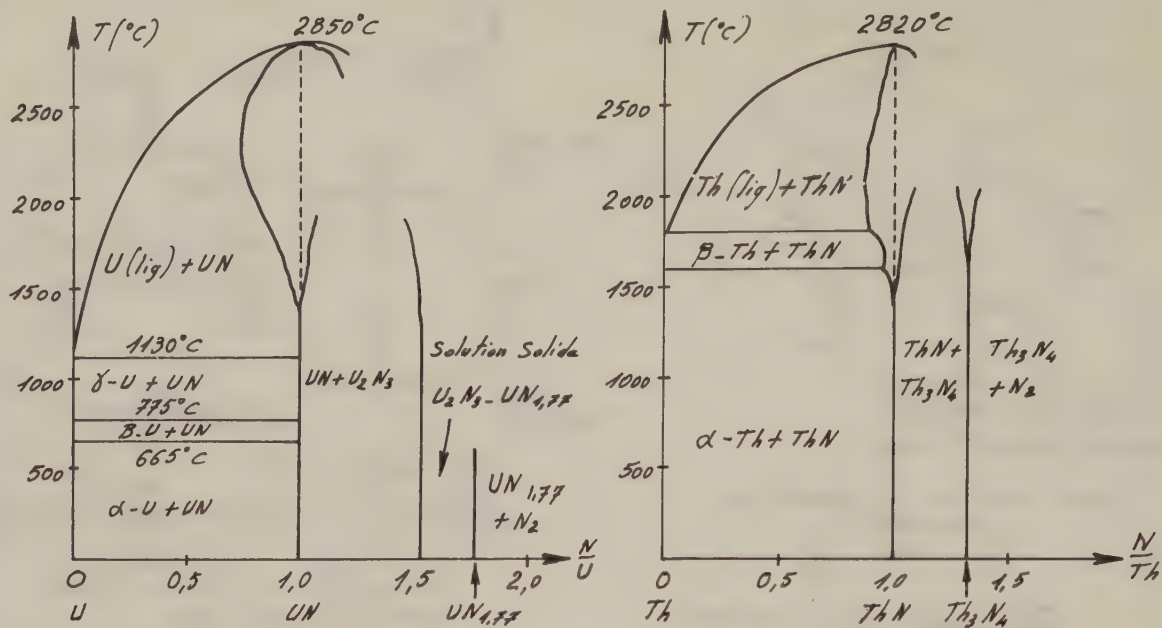


Figure 3: Diagrammes Uranium-Azote et Thorium-Azote

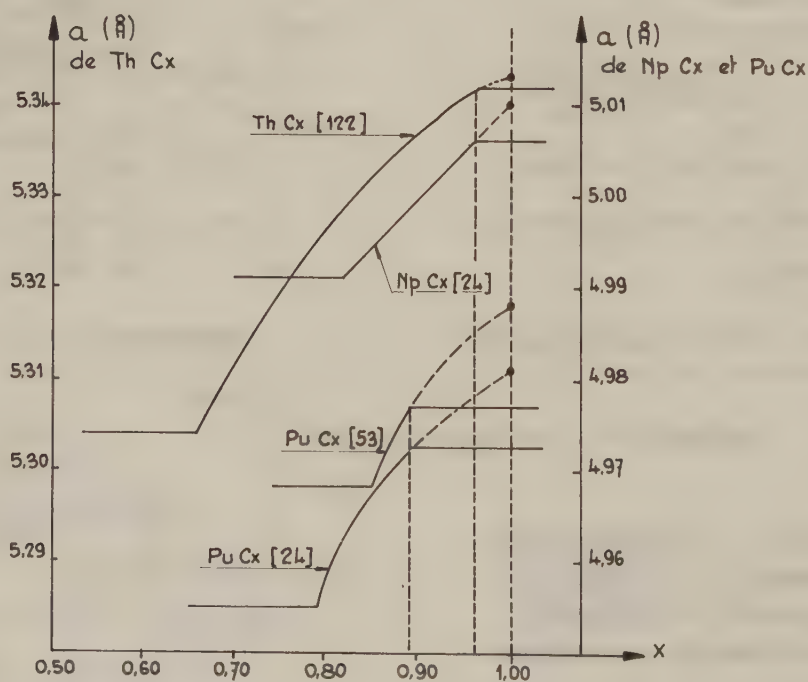


FIGURE 4 : Variations des paramètres cristallins a des monocarbures ThCx , NpCx , PuCx , en fonction de la stoechiométrie

Dans un champ cristallin cubique (sans couplage Spin-orbite), les dépendances orbitales des fonctions d'ondes sont :

$$2p : x/r, y/r, z/r$$

$$6d\gamma : (x^2-y^2)/r^2, (3z^2-x^2-y^2)/r^2$$

$$6d\epsilon : xy/r^2, yz/r^2, zx/r^2$$

$$5f \begin{cases} xyz/r^3 \text{ (pointe vers } [111]) \\ (5x^3-3x)/r^3, (5y^3-3y)/r^3, (5z^3-3z)/r^3 \\ x(y^2-z^2)/r^3, y(z^2-x^2)/r^3, z(x^2-y^2)/r^3 \end{cases}$$

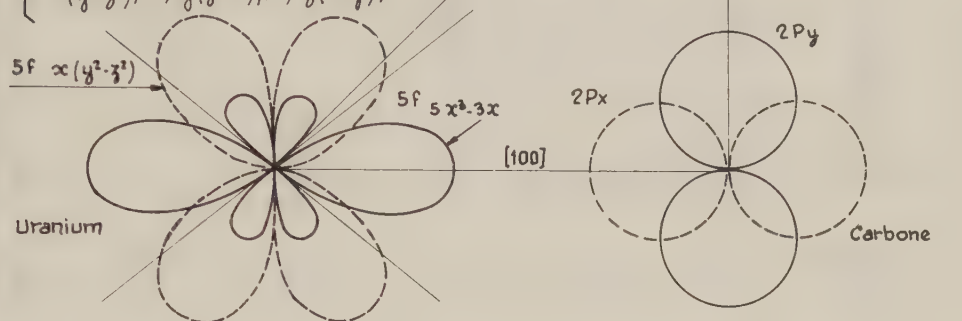


FIGURE 5 : Dépendance orbitale des fonctions d'onde 5f, 6d (Uranium), 2p (Carbone) (plan (001) de UC)

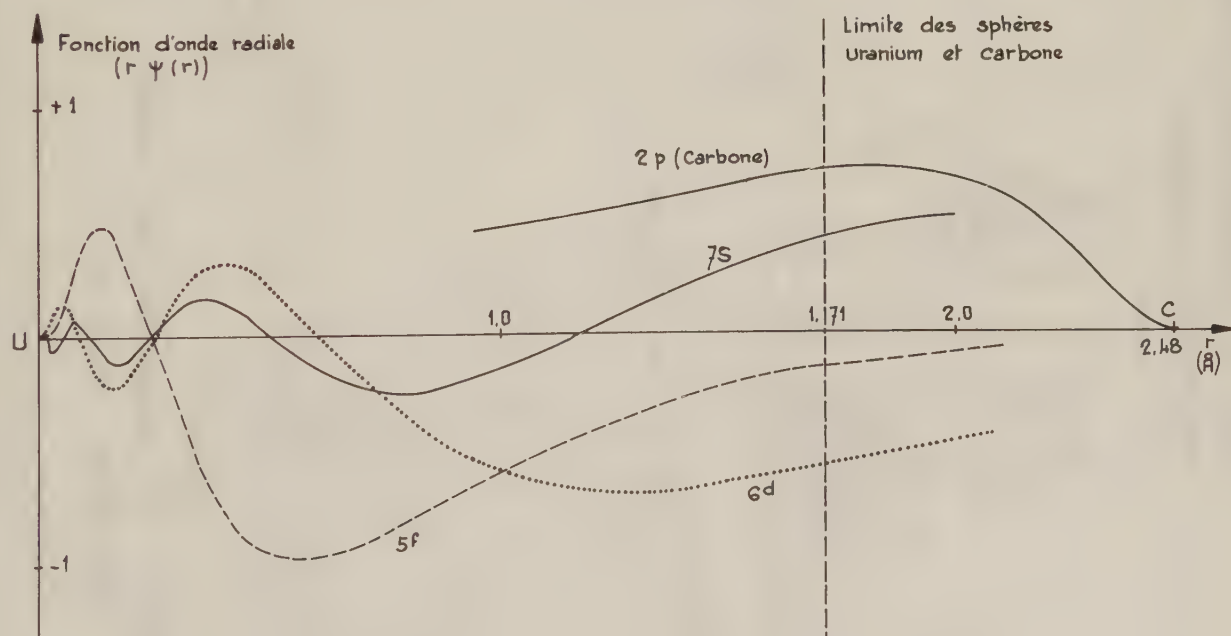
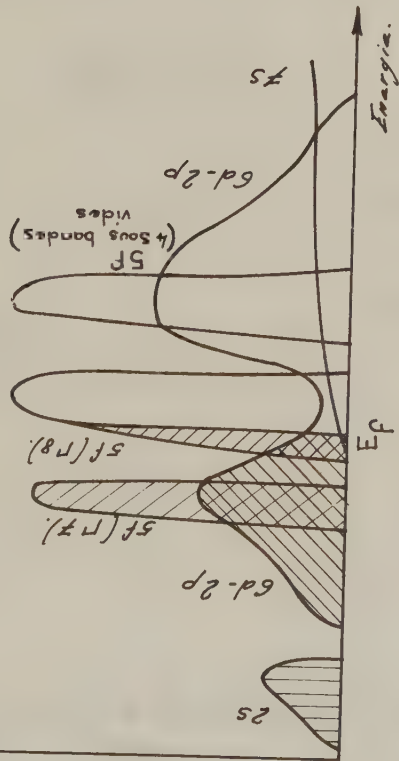


FIGURE 6 : Dépendance radiale des fonctions d'onde 5f, 6d, 7s (Uranium) et 2p (Carbone) dans UC

Densité d'états

bande 5f découplée par le champ cristallin et le couplage spin orbite



Densité d'états

bande 5f non découplée

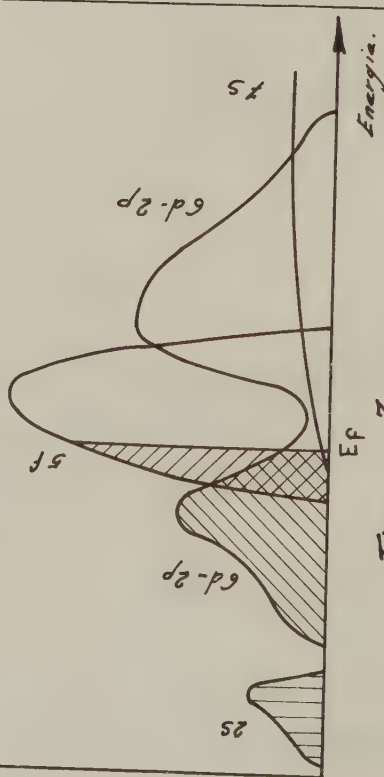


Figure... 7.

SCHEMAS DE STRUCTURE DE BANDES POSSIBLES POUR UC (cf §1.2.3 et III.4.6).

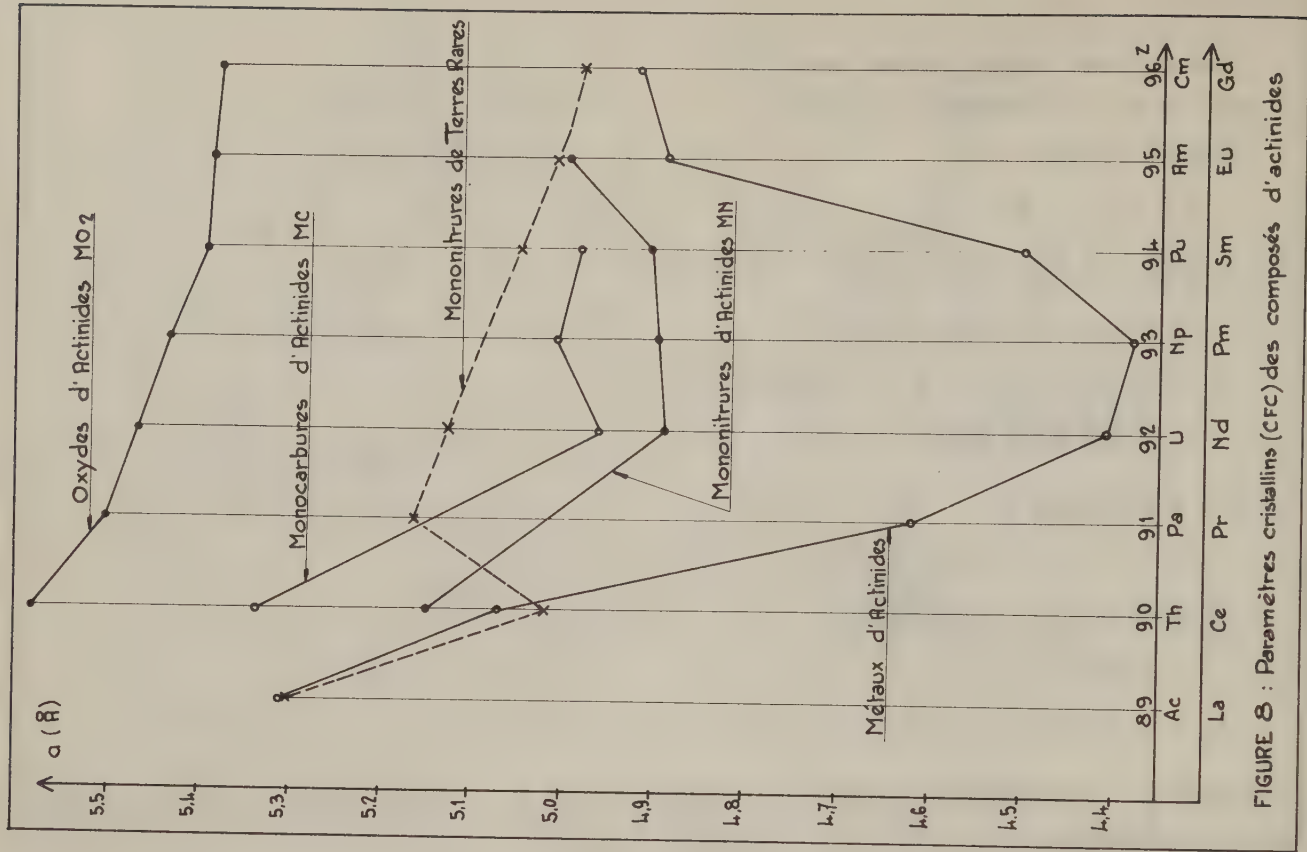


FIGURE 8 : Paramètres cristallins (cfc) des composés d'actinides

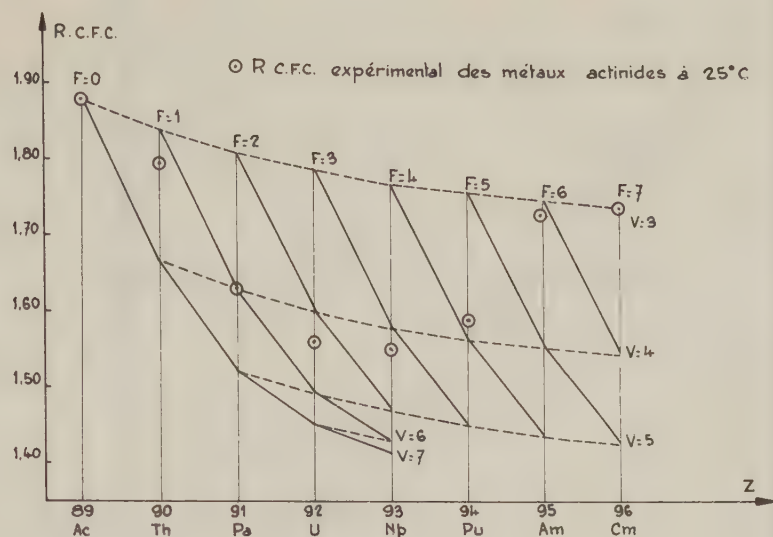


FIGURE 9 : Rayon CFC des métaux d'actinides en fonction de la valence V (ou du nombre F d'électrons $5f$)

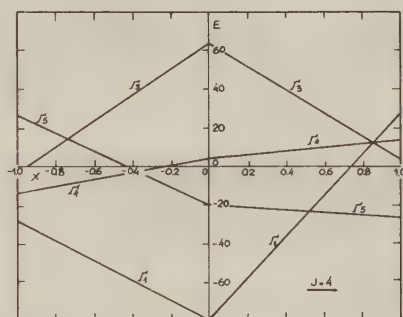


FIGURE 10 :
DECOMPOSITION DU MULTIPLÉT $J=4$
PAR UN CHAMP CRISTALLIN
CUBIQUE (cf § I.4.b)

E : échelle d'énergie ($E=0$: énergie du multiplet en l'absence de champ cristallin).

x : définit le rapport entre les termes du 4^{ème} et du 6^{ème} ordre du potentiel de champ cristallin ($-1 \leq x \leq +1$)

Configuration $5f^2$ ($J=4$) dans un champ cristallin octaédrique de charges négatives : $E < 0$; $-1 \leq x \leq 0$.

Dégénérescences : Γ_1 ($\times 1$), Γ_3 ($\times 2$), Γ_4 ($\times 3$), Γ_5 ($\times 3$)

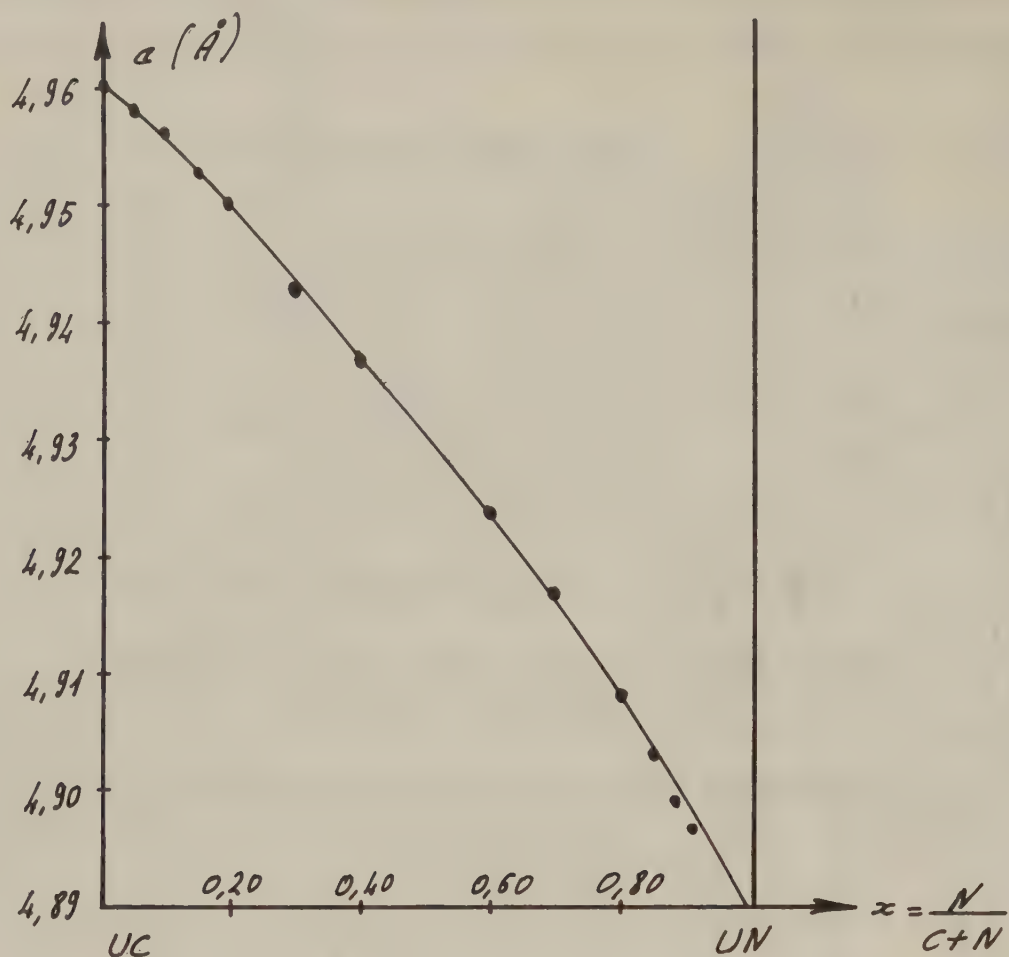


Figura 11: PARAMETRES CRISTALLINS DES $UC_{1-x}Nx$

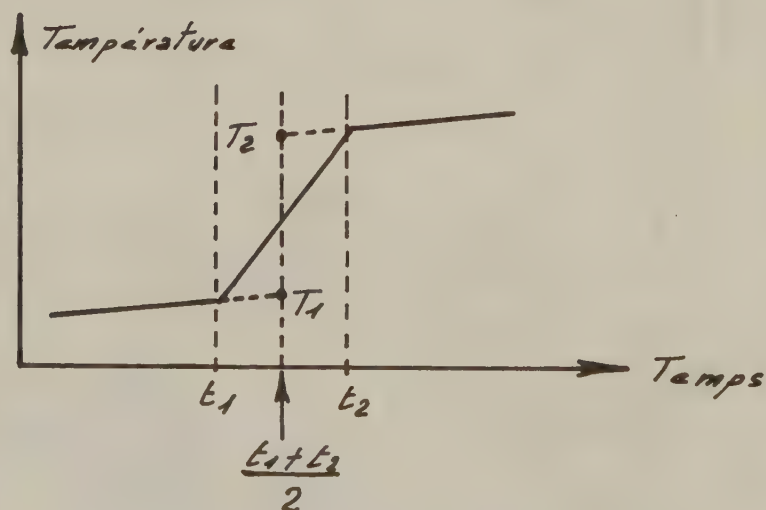


Figura 12: MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE
Détermination de l'accroissement de température
de l'échantillon, associé au pulse de chauffage.

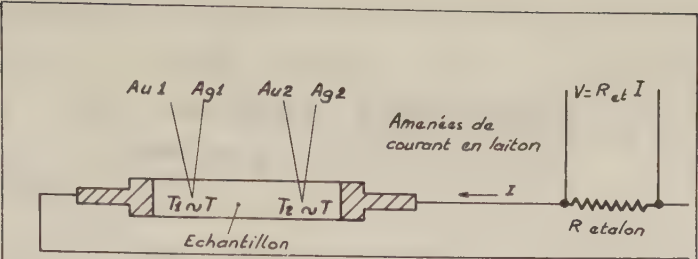


FIGURE 13 a
PRINCIPE DE LA MESURE DE RESISTIVITÉ

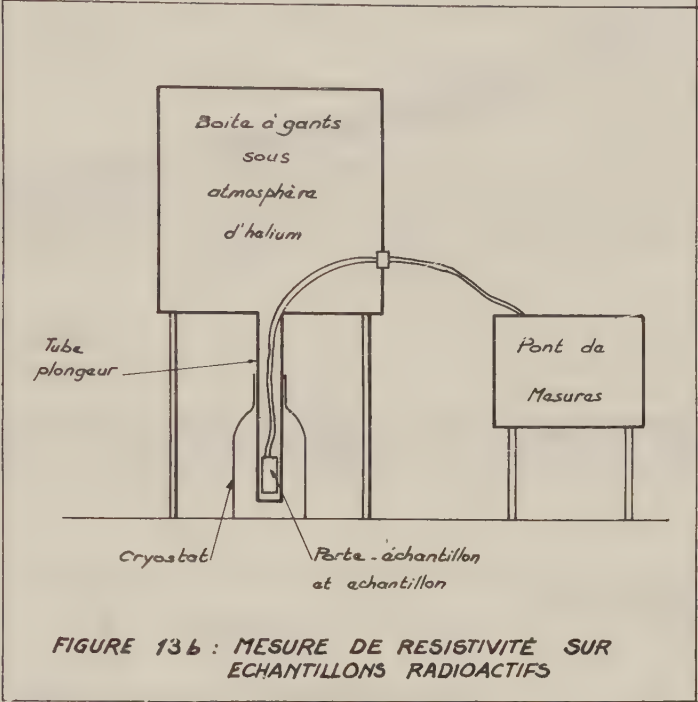
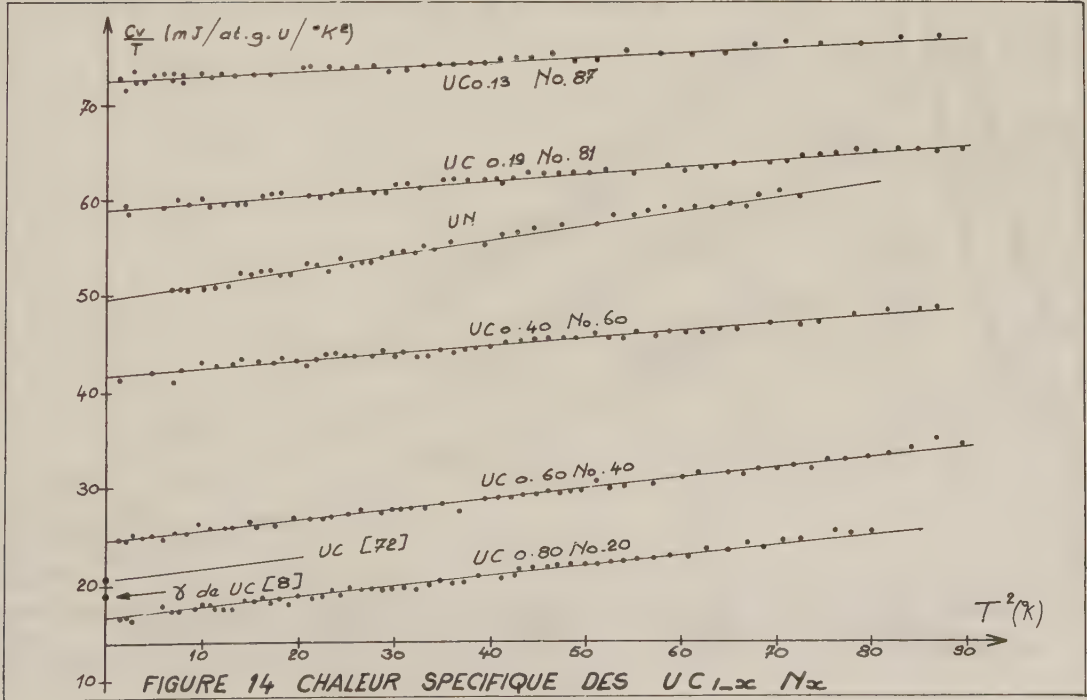
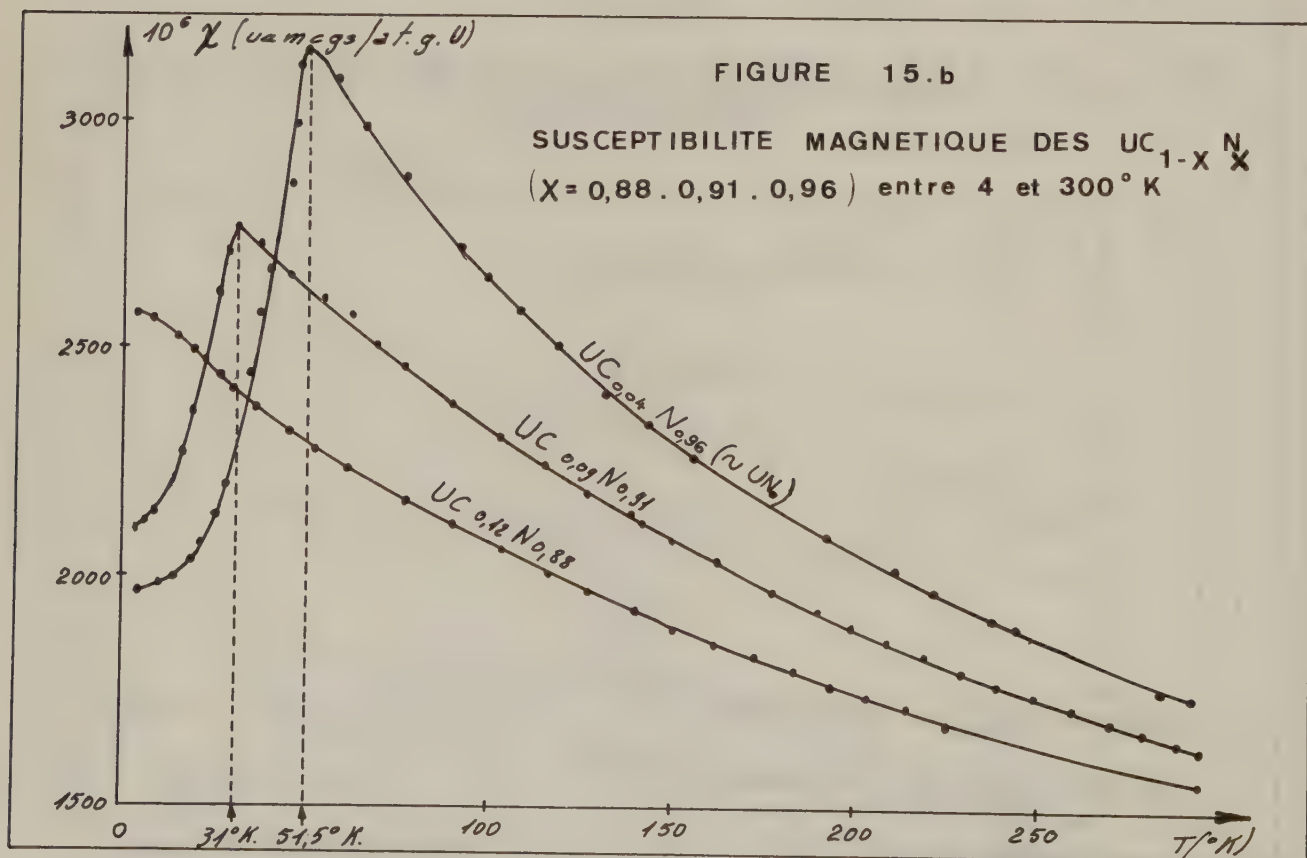
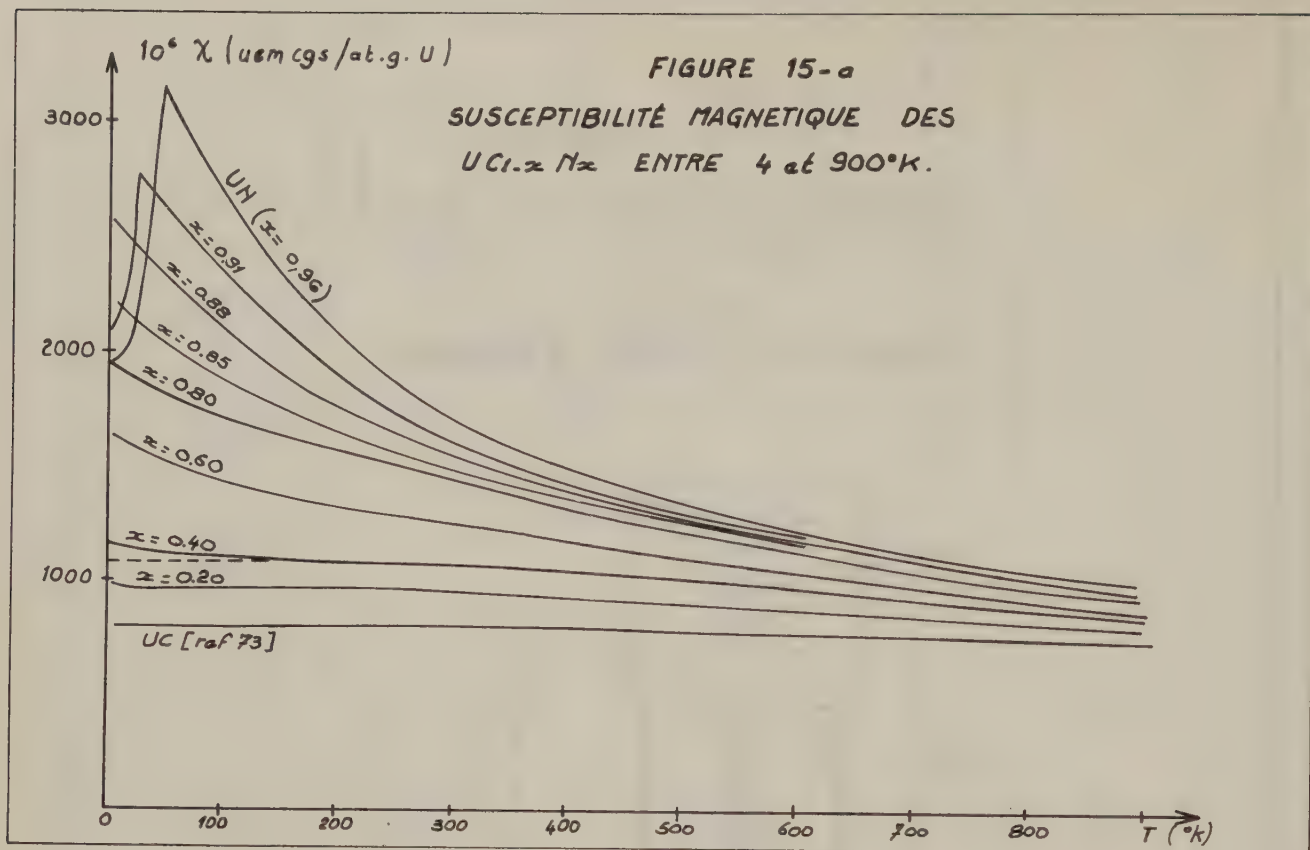
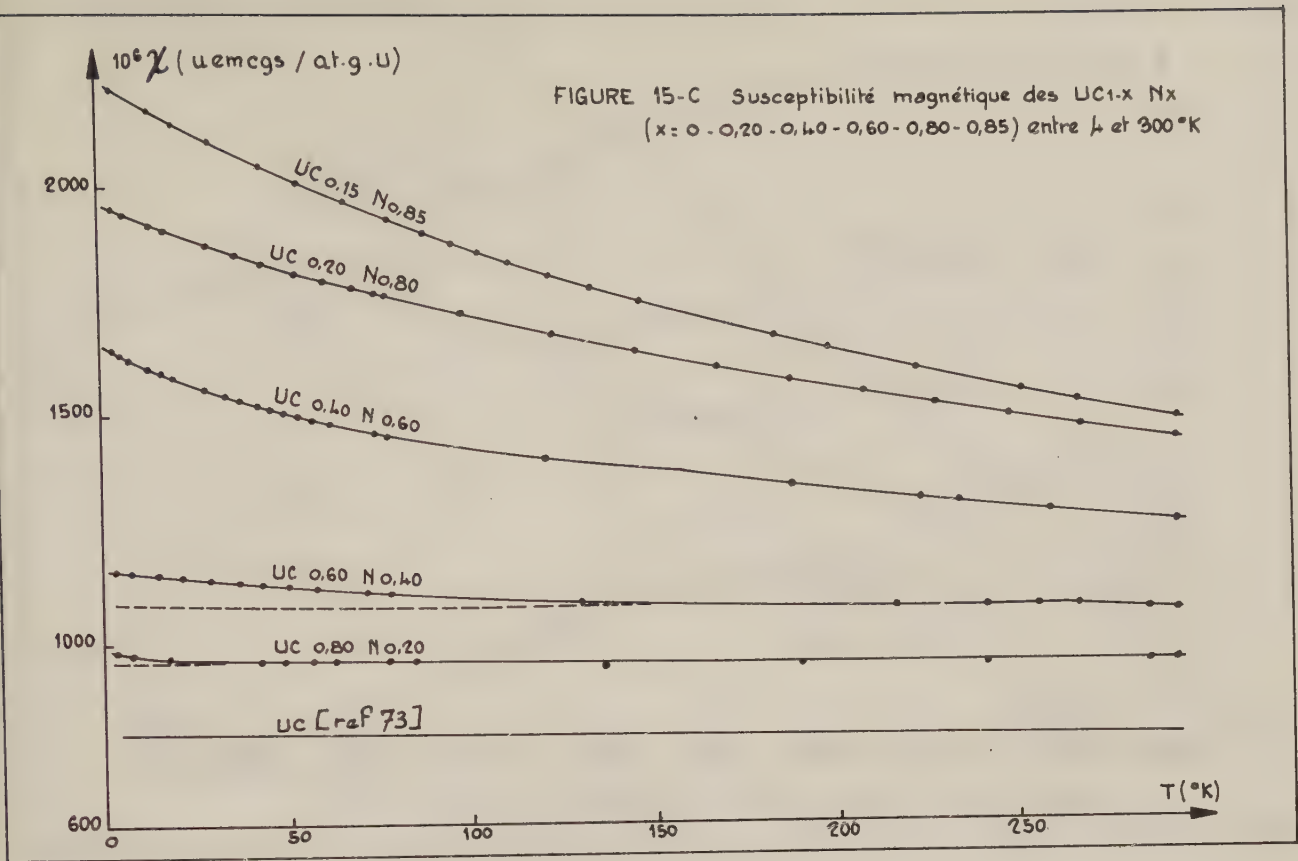


FIGURE 13 b : MESURE DE RESISTIVITÉ SUR
ECHANTILLONS RADIOACTIFS







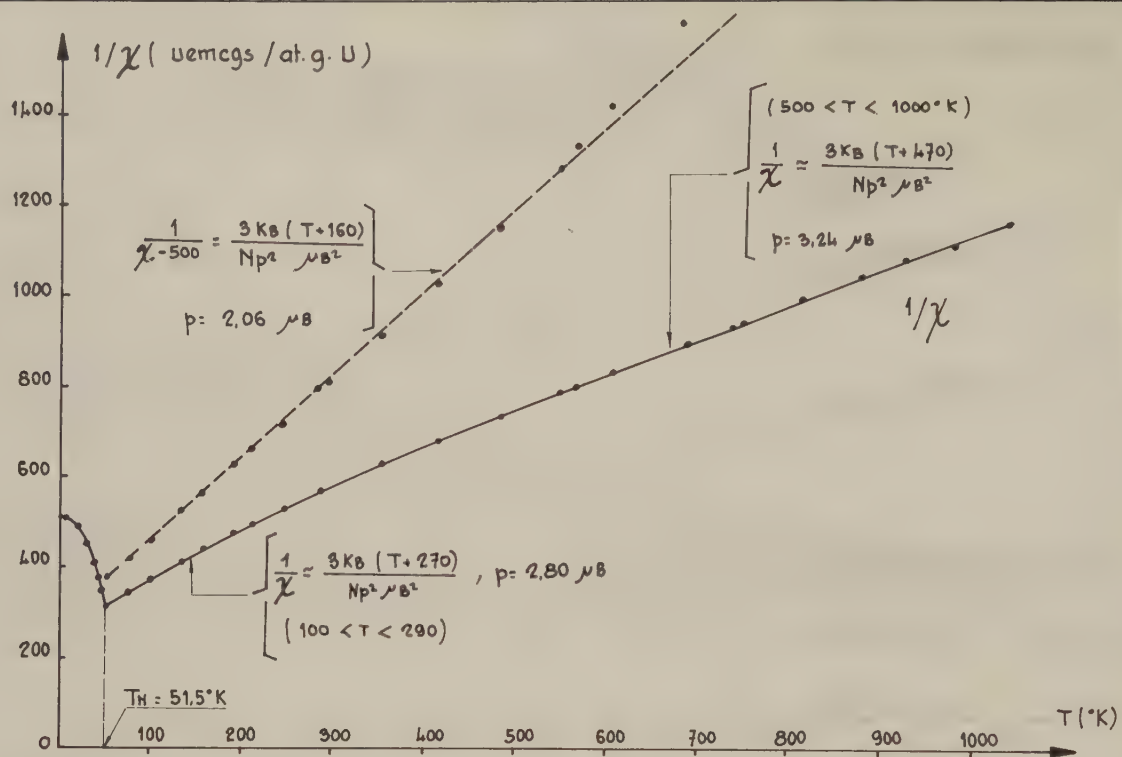


FIGURE 16-a : SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DE UN

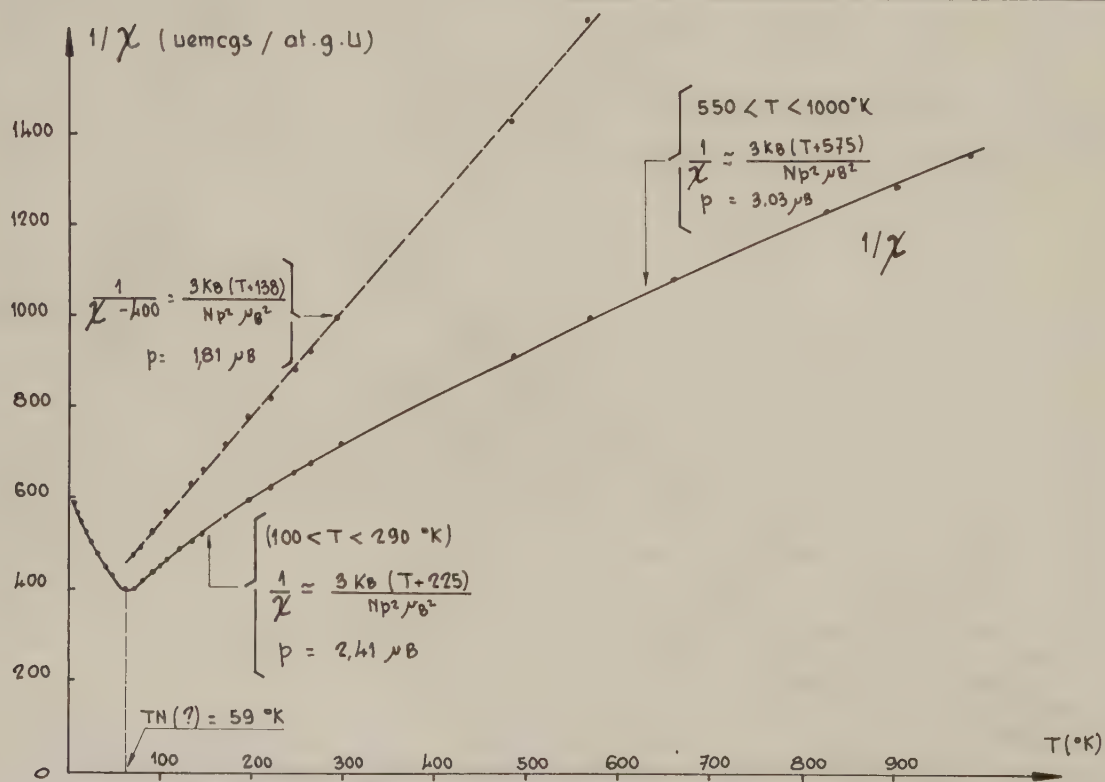
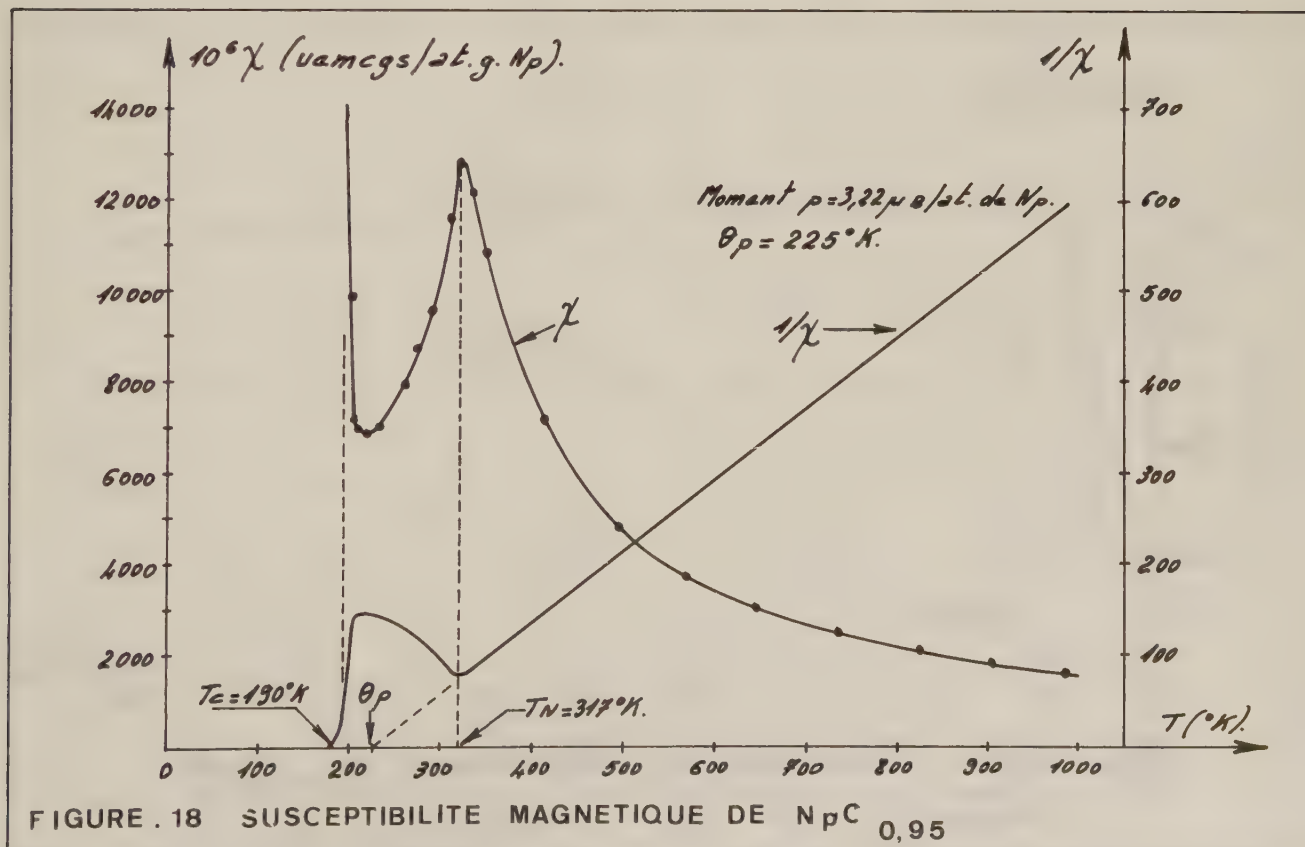
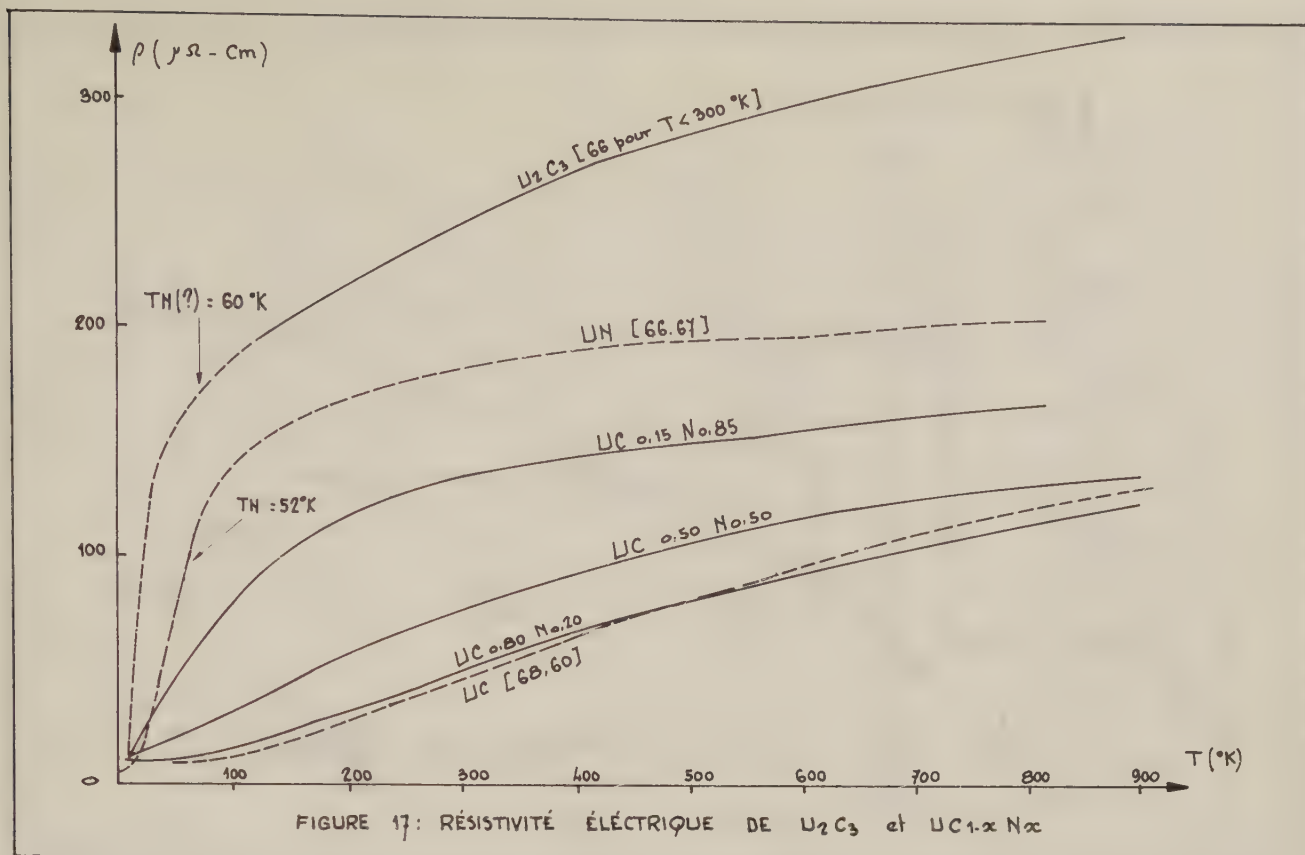


FIGURE 16-b : SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DE U_2C_3



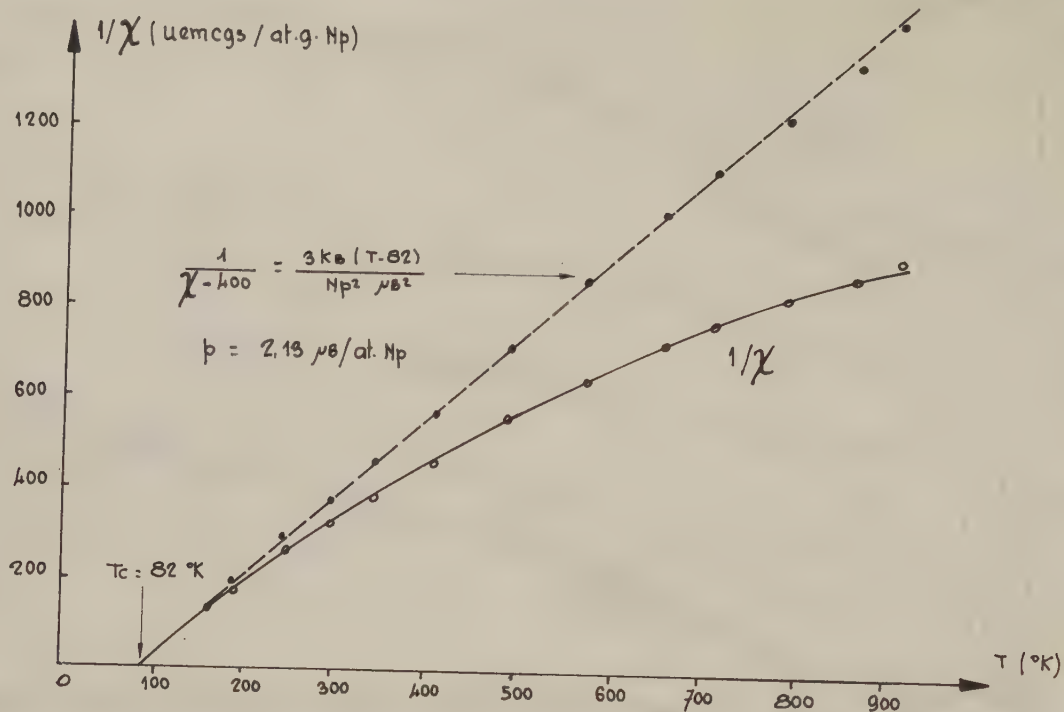


FIGURE 19 : SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DE NpN

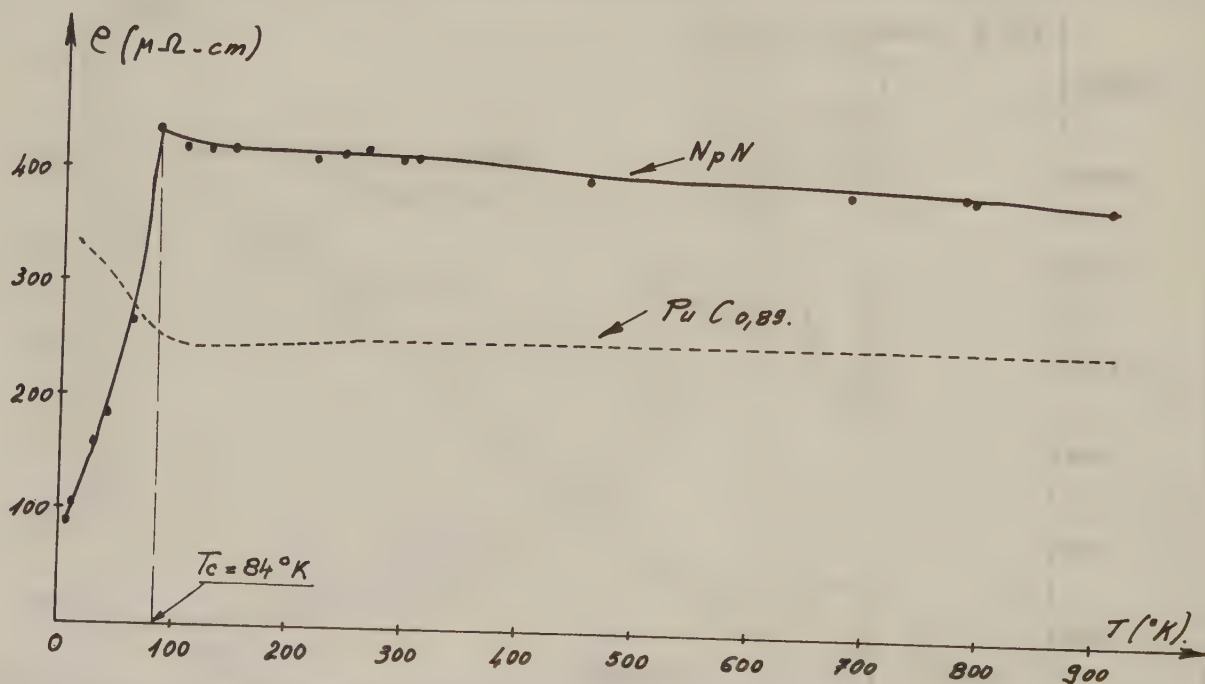


Figura 20: Resistivité Electrique de NpN.
(comparée à celle de $PuCo_{0.89}$ [68])

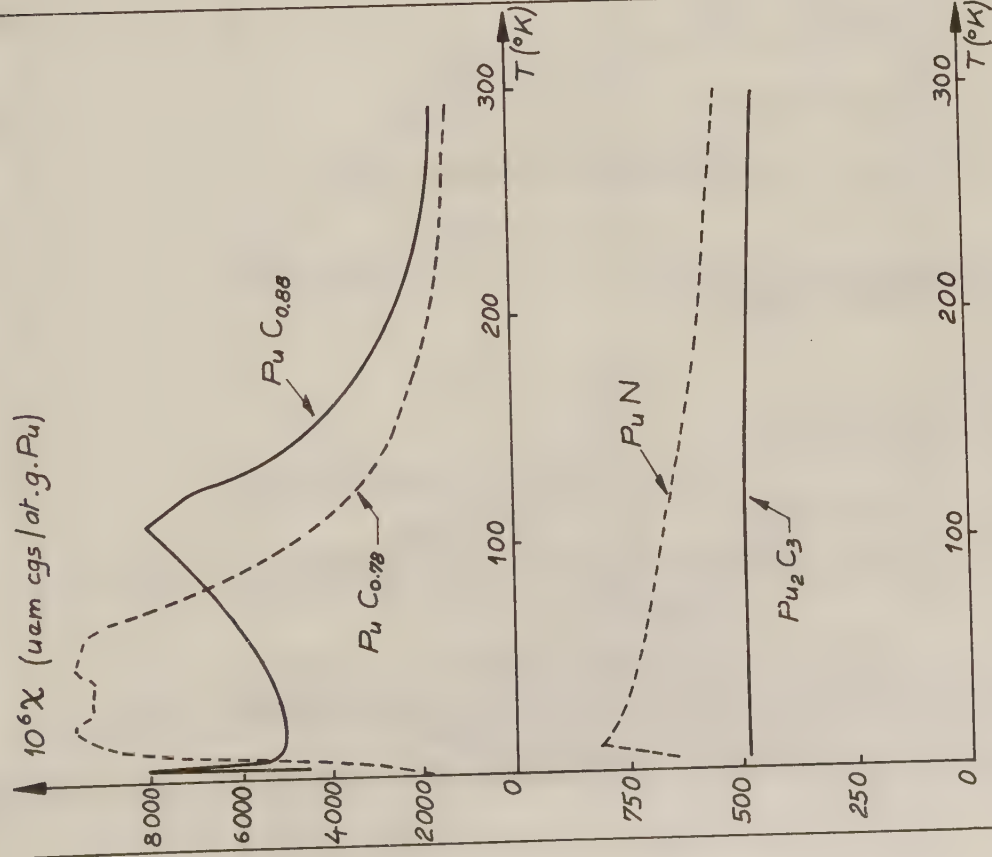
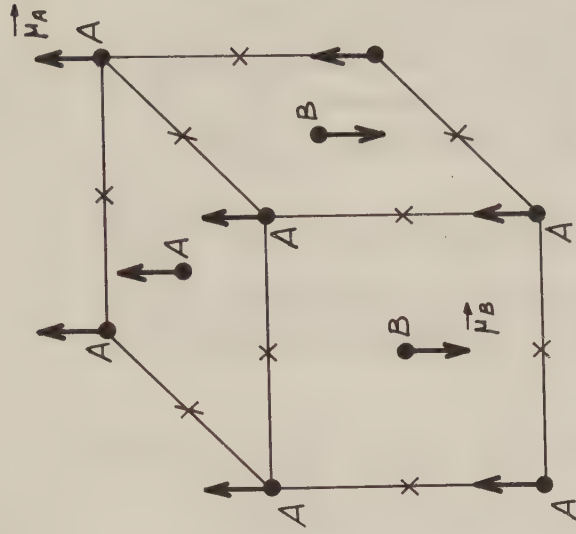


FIGURE 21
 PuC_{1-x} , Pu_2C_3 , PuN
 (d'après RAPHAEL [70, 130])



- atomes de métal, porteurs de moment
- × atomes de métalloïde, non porteurs de moment

FIGURE 22

STRUCTURE ANTIFERROMAGNÉTIQUE DE

UN , NpC , PuC [9, 85, 131]

(Deux sous réseaux A et B : $\vec{\mu}_A = -4n_1\vec{\mu}_A - 8n_1\vec{\mu}_B - 6n_2\vec{\mu}_A$
 Un atome A a 4 premiers voisins de type A, 8 de type B
 ses 6 seconds voisins sont de type A.
 n_1 , intégrale d'échange entre premiers voisins ; n_2 entre
 seconds voisins.)

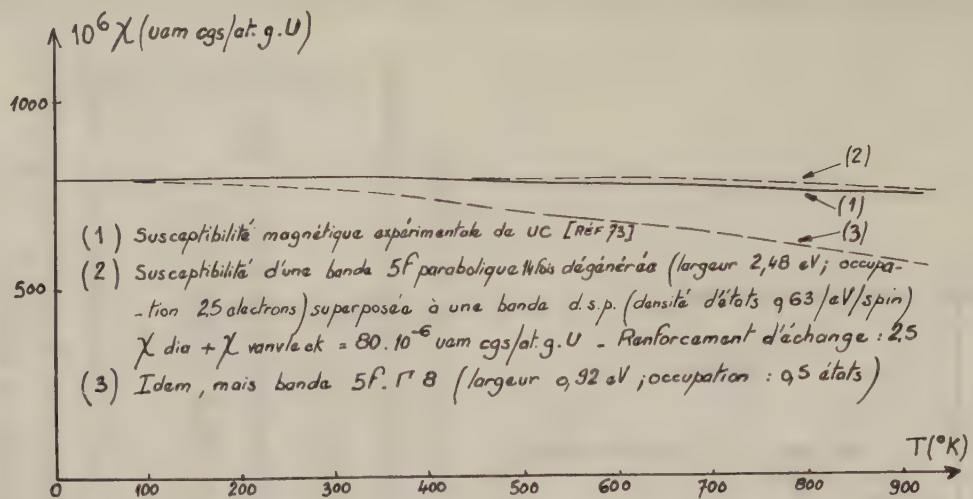
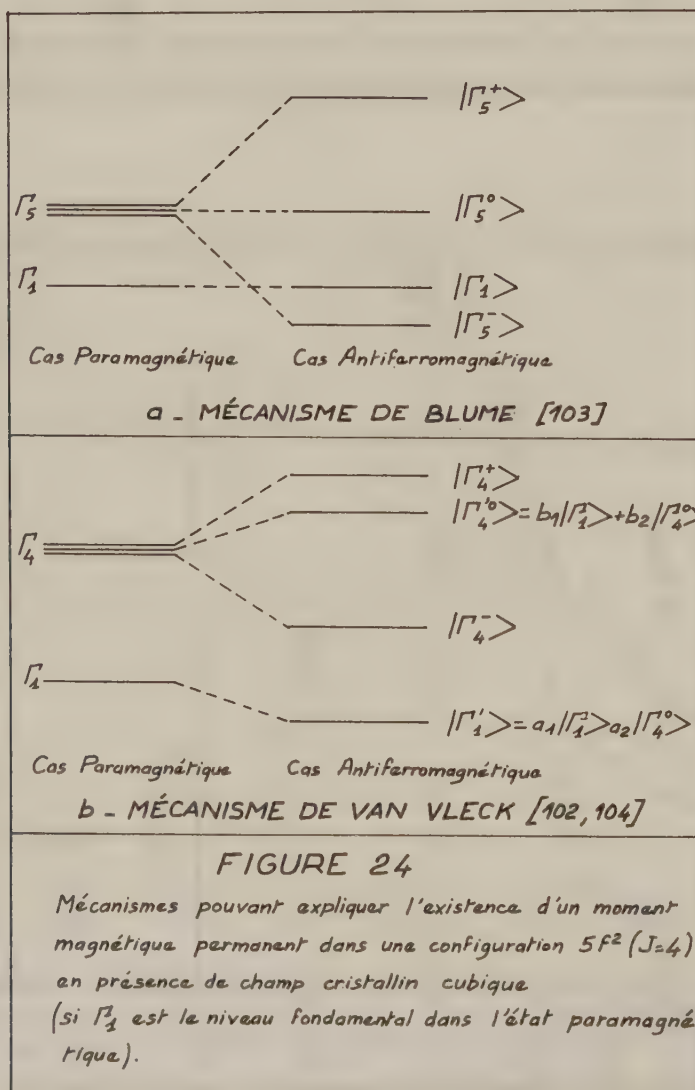


FIGURE 23 CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE UC DANS UN MODELE DE BANDE 5f PARABOLIQUE



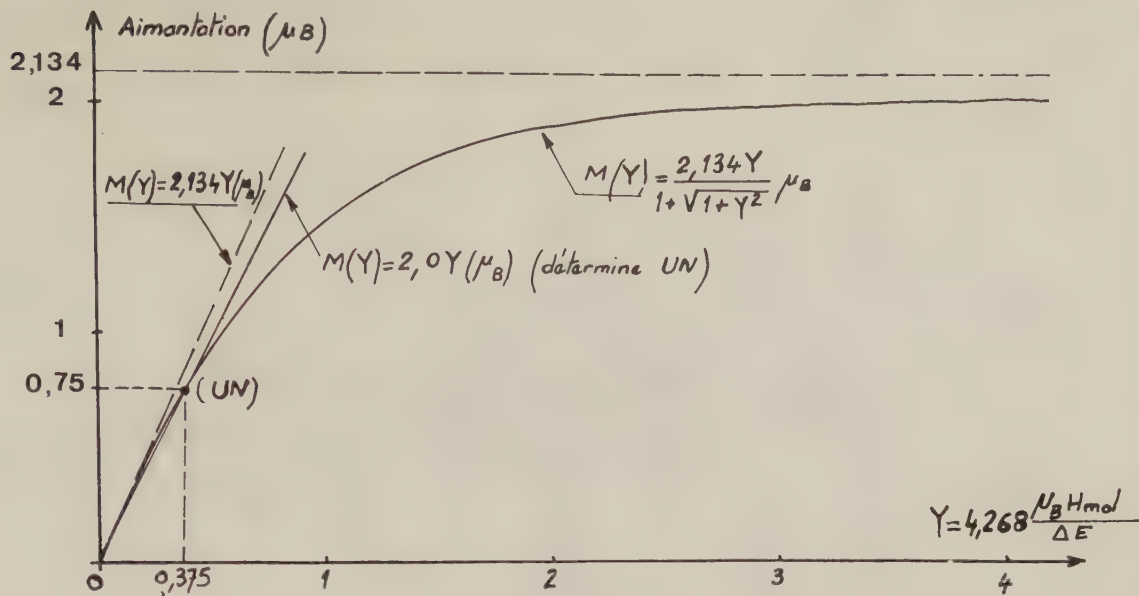


FIGURE . 25

AIMANTATION A $0^\circ K$ DU SYSTEME $\Gamma_1 - \Gamma_4$
(configuration $5f^2$, $J = 4$)

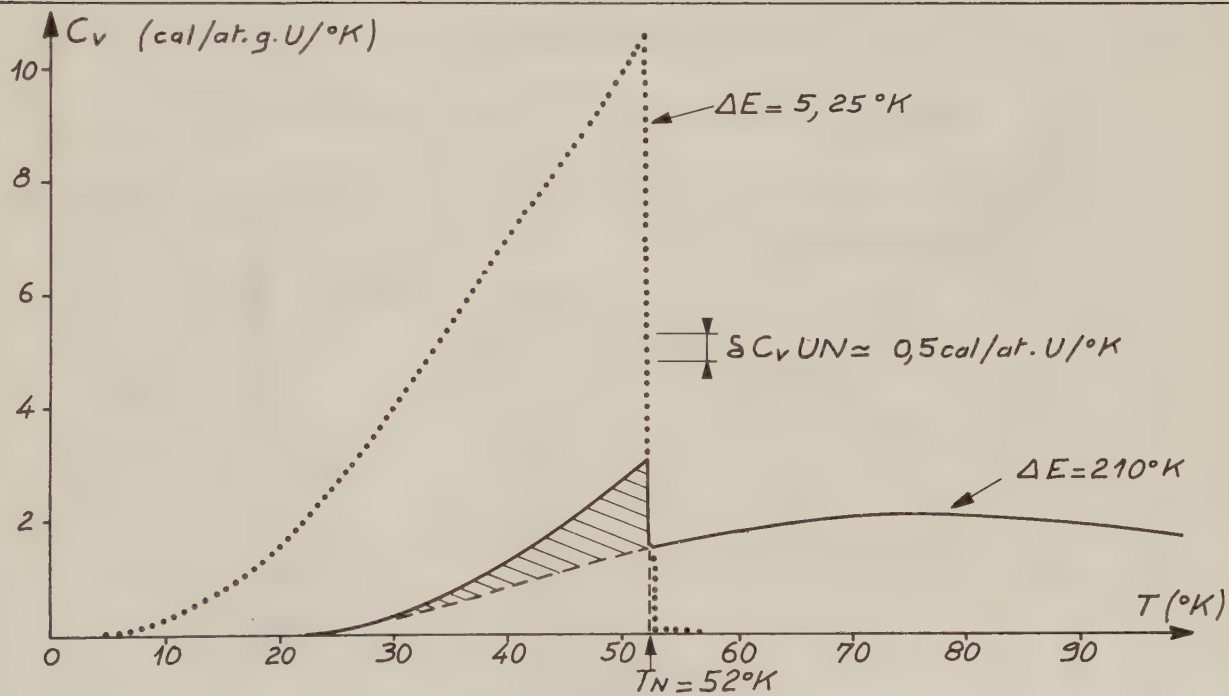
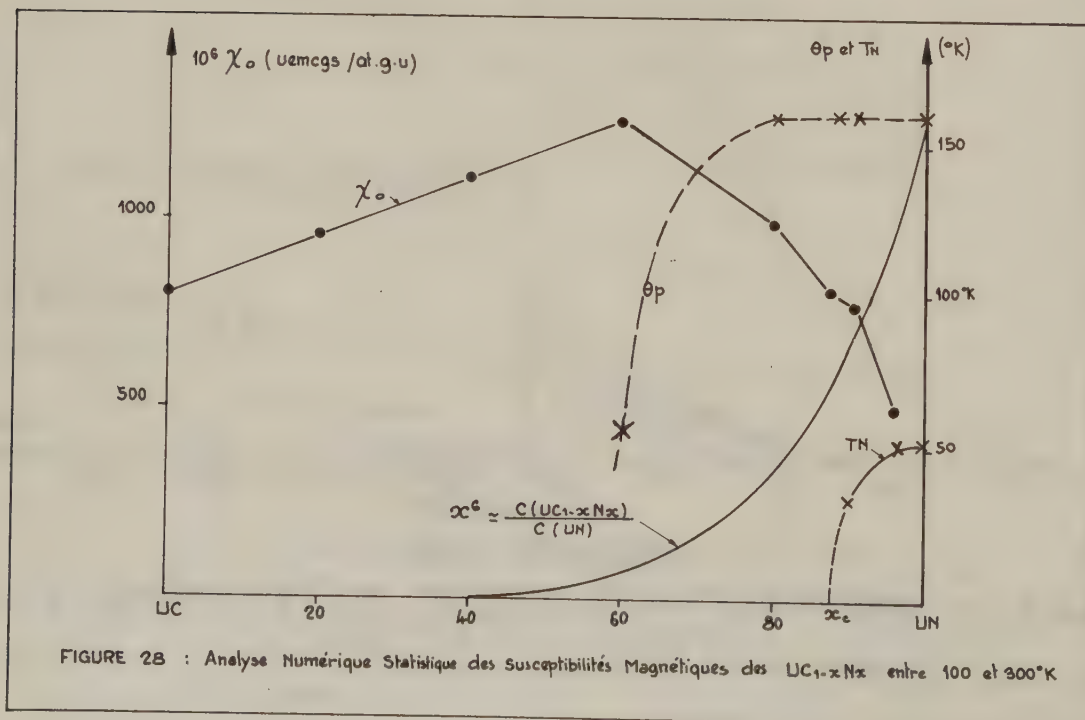
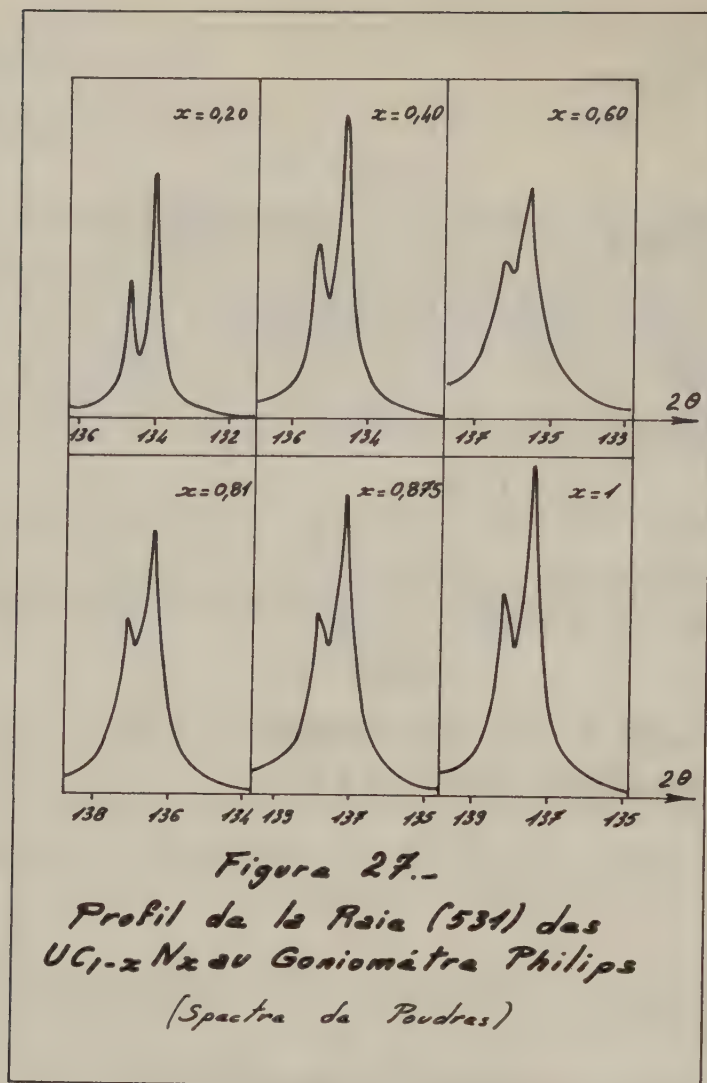


FIGURE 26

CHALEUR SPÉCIFIQUE MAGNÉTIQUE DU SYSTEME $\Gamma_1 - \Gamma_4$
(configuration $5f^2$, $J = 4$)



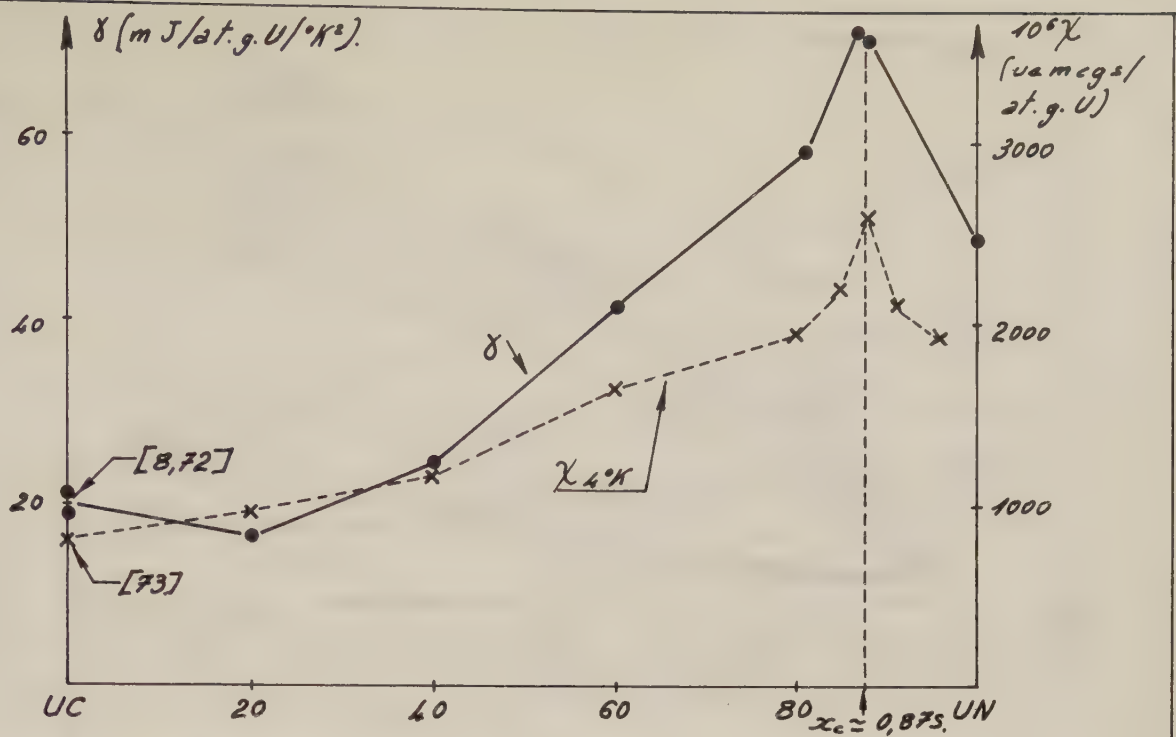


Figura 29. - Chaleur Spécifique Electronique (coefficient δ) et susceptibilité Magnétique χ (à 4°K) des UC_{1-x}Nx

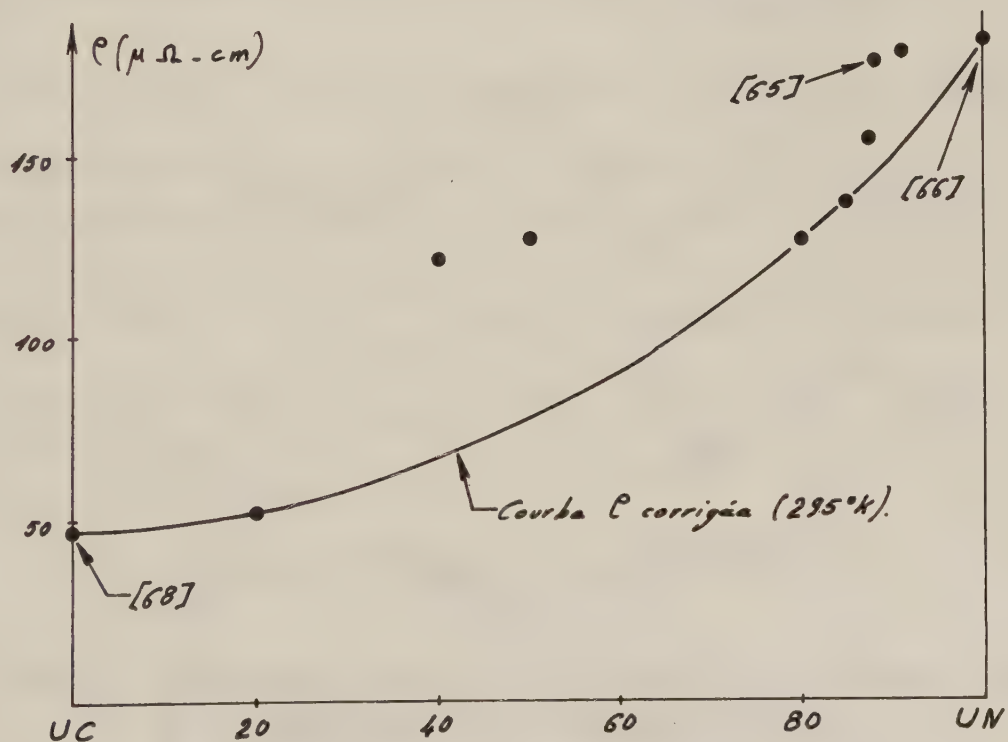


Figura 30: Resistivité ρ (à 295°K) des UC_{1-x}Nx

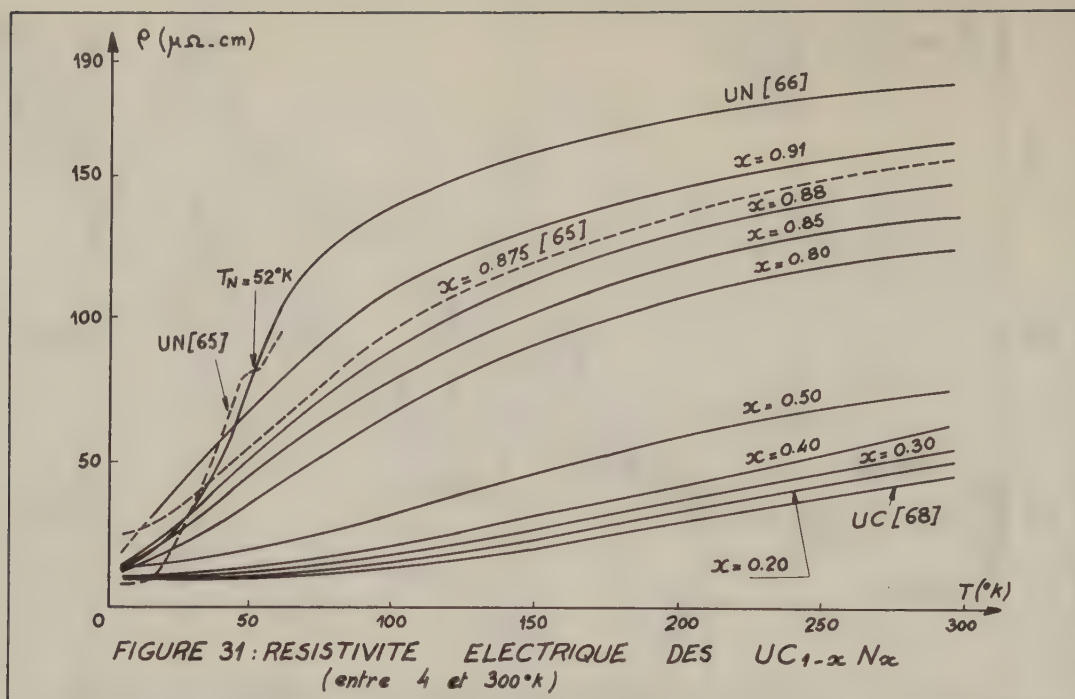


FIGURE 31: RESISTIVITE ELECTRIQUE DES $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$
(entre 4 et 300°K)

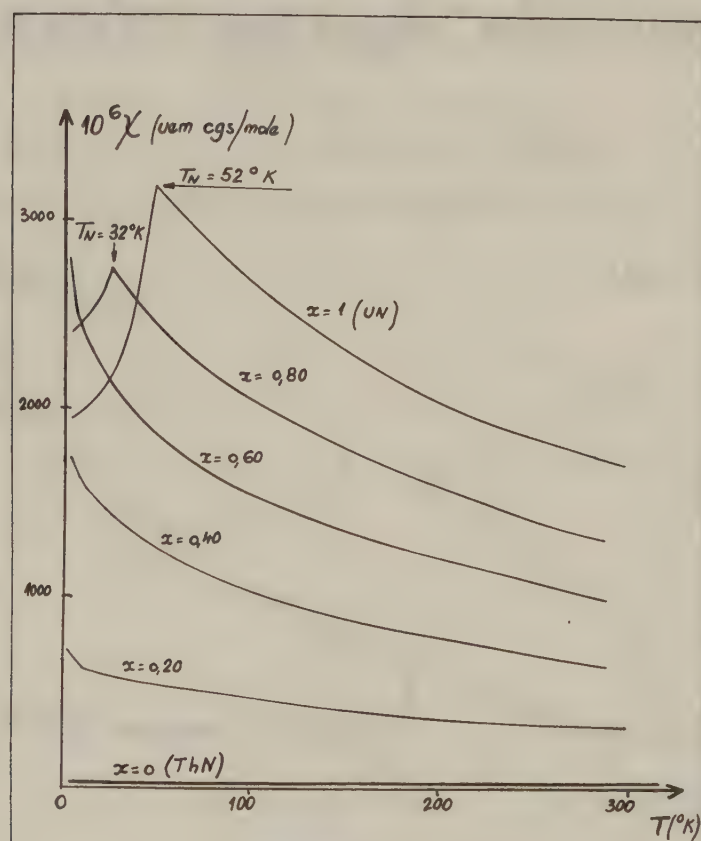


FIGURE 32

SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES

$(\text{U}_x\text{Th}_{1-x})\text{N}$

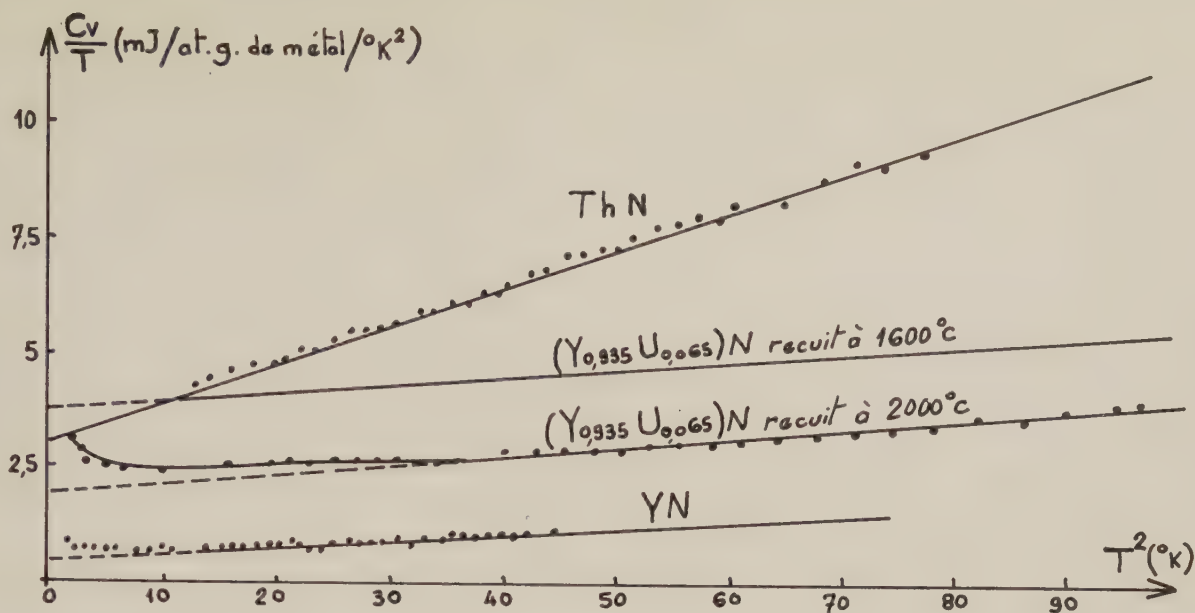


FIGURE 33

CHALEURS SPECIFIQUES DE ThN, YN, $(Y_{0,935}U_{0,065})N$
(entre 1,3 et 10 °K)

$b_1 -\frac{5}{2}\rangle + b_2 +\frac{3}{2}\rangle$		$ +\frac{3}{2}\rangle$	$(\frac{2}{2}g + \frac{2f}{8})\mu_B H = 5\mu_B H$
$a_1 +\frac{9}{2}\rangle + a_2 +\frac{1}{2}\rangle + a_3 -\frac{7}{2}\rangle$		$ +\frac{1}{2}\rangle$	$(\frac{1}{2}g + \frac{1f}{8})\mu_B H = 2\mu_B H$
$a_1 -\frac{9}{2}\rangle + a_2 -\frac{1}{2}\rangle + a_3 +\frac{7}{2}\rangle$		$ -\frac{1}{2}\rangle$	$(-\frac{1}{2}g - \frac{1f}{8})\mu_B H = -2\mu_B H$
$b_1 +\frac{5}{2}\rangle + b_2 -\frac{3}{2}\rangle$		$ -\frac{3}{2}\rangle$	$(-\frac{3}{2}g - \frac{2f}{8})\mu_B H = -5\mu_B H$

Fonction d'onde [ref 129]
(Combinaison linéaire
des $|J=9/2, J_z\rangle$)

Etat de spin. Energie
fictif

Figure 34

Effet Zeeman sur un Quadruplat ($J=9/2, \Gamma_8$)
(Direction du Champ: $[001]$)

Vu et approuvé

Orsay, le 11 juin 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
d'Orsay

G. POITOU

